

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION « SCIENCES »

PAR

Paul LOUIS

Ingénieur - Chimiste I. C. N.

Licencié ès-Sciences.

1^{re} THÈSE: Contribution à l'étude stéréochimique
des benzylidèncyclanones.

2^e THÈSE: Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 12 Octobre 1934, devant la Commission d'examen

Président... MM. A. TRAVERS.

Examineurs..... { G. VAVON.
CORNUBERT.

NANCY. — IMPRIMERIE DU CENTRE

20, Rue Saint-Nicolas, 20

— 1934 —

**ÉTUDE STÉRÉOCHIMIQUE
DES BENZYLIDÈNECYCLANONES**

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION « SCIENCES »

PAR

Paul LOUIS

Ingénieur - Chimiste I. C. N.

Licencié ès-Sciences.

1^{re} THÈSE: Contribution à l'étude stéréochimique
des benzylidènenecyclanones.

2^e THÈSE: Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le Octobre 1934, devant la Commission d'examen.

Président... MM. A. TRAVERS.

Examineurs..... { G. VAVON.
 { CORNUBERT.

NANCY. — IMPRIMERIE DU CENTRE

20, Rue Saint-Nicolas, 20

— 1934 —

UNIVERSITE DE NANCY — FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT.

Assesseur : M. GAIN

Doyen et Professeur honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires : MM. CARTAN, BLAISE, THOULET,
GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, E. DARMOIS, GUTTON, CROZE.

Maîtres de conférences honoraires : MM. FEREE, DELATOUR, RICHARD

Professeurs.

MM.

CUENOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN.	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.	Chimie industrielle.
YAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N...	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRE	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.	Physique.
CHEVALLIER.	Physique générale.
LAFFITTE	Chimie minérale.
JOLY	Géologie de Lorraine.

Maîtres de conférences.

RAYBAUD.	Botanique.
DELSARTE.	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.

Chargé de cours :

DUBREIL.	Analyse supérieure.
LAPORTE	Physique.

Maître de conférences adjoint.

FRIEDEL	Botanique.
----------------------	------------

Secrétaire : M. BERTRAND.



A MES PARENTS

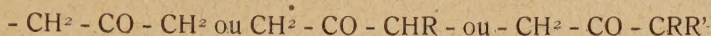
Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE
Monsieur R. CORNUBERT
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy
Doyen de la Faculté des Sciences.

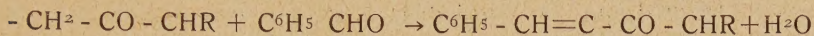
Hommage respectueux.

INTRODUCTION

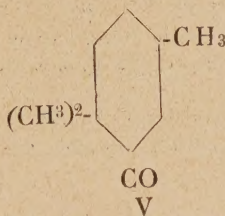
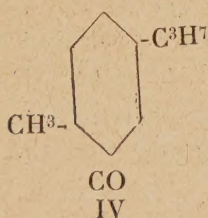
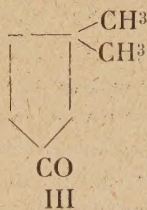
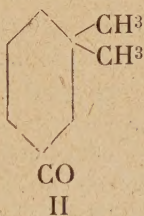
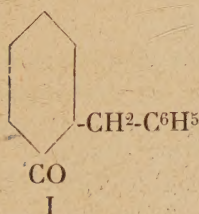
Les recherches effectuées par de nombreux auteurs ont montré que l'aldéhyde benzoïque se combine aux cétones comportant les groupes



pour donner des combinaisons benzylidéniques, par exemple :



Cette réaction découverte par CLAISEN et CLAPAREDE à propos de l'acétone (1) est vraie dans toutes les séries et semble-t-il, à peu près générale. C'est ainsi que relevant dans la littérature les propriétés de 112 alcoylcyclopentanones et cyclohexanones, M. CORNUBERT n'a trouvé que 4 cétones ayant fonctionné anormalement vis-à-vis du benzaldéhyde contre 44 ayant réagi normalement: l' α -benzylcyclohexanone (I) décrite comme ne se combinant pas (2), la $\beta\beta$ -diméthylcyclohexanone (II) qui, en milieu alcalin, n'a donné qu'une combinaison monobenzylidénique soit en α , soit en α' (3), (alors que la $\beta\beta$ -diméthylcyclopentanone (III) fournit une combinaison dibenzylidénique (3); la tétrahydrocarvone (IV) pour laquelle WALLACH ne décrit pas de combinaison benzylidénique (4); la pulénone (V) indiquée comme ne se combinant pas au benzaldéhyde « dans les conditions ordinaires » (5).



(1) CLAISEN et CLAPAREDE, Ber. 14, p. 2460 (1881).

(2) TIFFENEAU, Bull. Soc. Ch., 31, p. 331 (1922).

(3) BLANC, Bull. Soc. Ch., 3, p. 784 (1908).

(4) WALLACH, Lieb. Ann. 305, p. 266 (1899).

(5) WALLACH, Lieb. Ann. 329, p. 85 (1903).

Mais MM. CORNUBERT et HUMEAU ont pu montrer que la pulénone (V) donne une combinaison benzyldénique en condensant par l'acide chlorhydrique (6) et MM. CORNUBERT et MAUREL ont montré également que l' α -benzylcyclohexanone réagit avec le benzaldéhyde aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. (7).

Cette condensation des cétones avec l'aldéhyde benzoïque peut se réaliser, en effet, sous diverses influences, soit par des agents acides (acide chlorhydrique en particulier), soit par des agents alcalins (soude, méthylate et éthylate de sodium, etc.); il faut noter que l'agent de condensation donnant le meilleur résultat dépend de la structure de la molécule. Il convient d'ajouter que pour certains réactifs la condensation peut se poursuivre en engendrant autre chose qu'une combinaison benzyldénique; c'est en particulier une question de concentration. C'est ainsi que VORLANDER et KUNZE (8) ont montré qu'une variation de 0,1 % de la concentration en sodium dans le cas de la cyclohexanone ne donne plus la benzyldénecyclohexanone -CH² - CO - C (=CH - C⁶H⁵)-, mais l'aldol de la cyclohexanone -CH² - CO - CH (CHOH - C⁶H⁵)-. C'est ainsi encore que les deux alcoolates peuvent donner des glycols -CH² - CHOH - CH (CHOH - C⁶H⁵)- à côté des combinaisons benzyldéniques. C'est ainsi encore que l'acide chlorhydrique peut naturellement fournir les chlorhydrates de ces combinaisons benzyldéniques; ce dernier phénomène dépend encore de la structure de la cétone.

Mais si de nombreux auteurs se sont intéressés à cette condensation des cétones et du benzaldéhyde, en particulier pour des déterminations de constitution, très peu de chimistes se sont occupés de l'étude stéréochimique de ces combinaisons benzyldéniques; ces molécules comportant une liaison double, doivent en effet connaître deux isomères conformément à l'isomérisation éthylénique, l'un cis, l'autre trans. Dans la littérature nous n'avons pu relever que les cas suivants où des chercheurs ont isolé deux corps dans une condensation donnée, ces deux corps n'étant pas nécessairement des formes isomères.

KOHLER, préparant la benzyldène acétophénone sous l'influence de l'éthylate de sodium, déclare l'avoir obtenue sous deux formes cristallines (9).

(6) R. CORNUBERT et HUMEAU, *Bull. Soc. Ch.*, 49, p. 1238 (1931).

(7) R. CORNUBERT et MAUREL, *Bull. Soc. Ch.*, 49, p. 1498 (1931).

(8) VORLANDER et KUNZE, *Ber.*, 59, p. 2078 (1926).

(9) KOHLER, *Am. Chem. Soc.*, 35, p. 384 (1913).

WEIGAND (10) condensant la p-méthylacétophénone avec le benzaldéhyde, a isolé deux corps cristallisés dont l'un n'est pas stable et se transpose facilement en l'autre.

MARTINE (11) traitant la menthone par le benzaldéhyde, a séparé deux benzylidèmenthones.

GAGNON (12) a obtenu deux benzylidènediphénylhydrindones :



GOLDSCHMIEDT et KNOPFER (13) ont, avec la phénylacétone, isolé une combinaison benzylidénique F: 71° sous l'influence de la potasse, tandis que l'acide chlorhydrique a fourni une chlorhydrate stable jusqu'à 80°, qui relève d'une combinaison benzylidénique F: 51°, isomère de la précédente.

EXPOSÉ DE CES RECHERCHES

Dès expériences amorcées par MM. CORNUBERT et BORREL (14) et poursuivies par MM. CORNUBERT et ROBINET (15), il nous avait paru possible de préparer des combinaisons benzylidéniques stéréoisomères relevant soit de l' α -méthylcyclohexanone, soit de l' α -méthylcyclopentanone. Nous avons repris ces travaux dans le but d'isoler ces couples d'isomères et aussi de voir s'il y avait possibilité d'obtenir plus de deux benzylidène - α - méthylcyclohexanones, ce qui aurait apporté une contribution à l'étude de la représentation cyclohexanique par les noyaux gauches de SACHSE.

(10) WEIGAND, Ber. 57, p. 413 (1923).

(11) MARTINE, Ann. Ch. P., (3), p. 71 (1904).

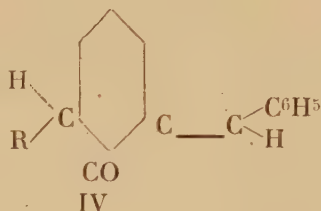
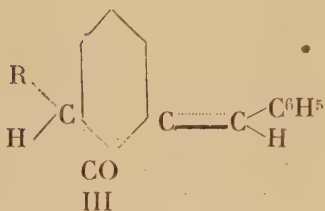
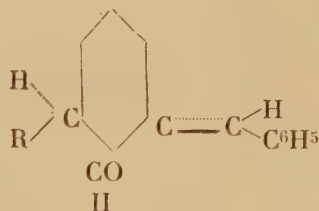
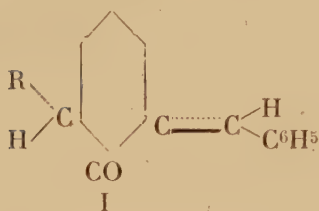
(12) GAGNON, Ann. Ch. Ph., (12), p. 296 (1929).

(13) GOLDSCHMIEDT et KNOPFER, Monat. fur Ch., 18, p. 437 (1897).

(14) R. CORNUBERT et BORREL, Bull. Soc. Ch., 49, p. 1381 (1931).

(15) R. CORNUBERT et ROBINET, Bull. Soc. Ch., 53, p. 610 (1933).

L' α -méthylcyclohexanone racémique conçue d'après la théorie du noyau plan de BAEYER, tout comme l' α -méthylcyclopentanone racémique, ne peut en effet donner que deux combinaisons benzyldéniques racémiques : (16).



Les corps I et III étant respectivement les énantiomorphes de II et IV.

L'isolement de plus de deux benzyldène α -méthylcyclohexanones eut été un nouvel indice en faveur des représentations gauches de SACHSE.

Nous allons maintenant résumer les résultats que nous avons obtenus.

(16) Les traits pointillés représentent des valences situées en arrière du plan de la feuille; les gras sont des valences situées en avant et les traits ordinaires sont dans le plan de la feuille.

PREMIERE PARTIE

BENZYLIDÈNE α -MÉTHYLCYCLOHEXANONES

PRÉPARATION

La condensation de l' α -méthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique avait été effectuée par MM. HALLER et CORNUBERT (17) qui ont obtenu une combinaison benzylidénique liquide dont l'analyse a révélé un déficit en carbone de 2 % par rapport à la théorie pour une benzylidène- α -méthylcyclohexanone. Le liquide a fourni une semi-carbazone F: 215° dont l'hydrolyse leur a permis d'isoler une combinaison benzylidénique F: 62° préparée directement par condensation au méthylate de sodium. Mais ce produit d'hydrolyse était redevenu liquide après quelque temps.

MM. CORNUBERT et BORREL (14) ont repris cette étude et ont observé des résultats identiques. Afin de caractériser ce liquide, ils en ont préparé la semicarbazone par abandon à froid, et ont isolé un solide F: 171°. Ils ont montré que ce liquide donnait une semi-carbazone inattendue et contenait 65 % de benzylidène- α -méthylcyclohexanone.

Plus tard MM. CORNUBERT et ROBINET (15) ont réussi à obtenir les deux semicarbazones F: 215° et F: 181° côte à côte. Leur hydrolyse leur a donné respectivement le corps F: 62° sus-visé et un liquide. Ce dernier avait refusé de s'hydrogéner au nickel et ne s'était pas laissé oxyder en acide benzoïque; pour ces raisons, il semblait que cette cétone n'était pas un isomère de la benzylidène- α -méthylcyclohexanone dont elle avait cependant la composition.

(17) A. HALLER et CORNUBERT, *Bull. Soc. Ch.*, 39, p. 1640 (1926).

En nous inspirant des résultats précédents, nous avons préparé les deux benzylidène- α -méthylcyclohexanones isomères ; l'une, solide F: 62° par condensation au méthylate de sodium, l'autre liquide, sous l'influence de l'acide chlorhydrique. En élevant suffisamment la température du mélange en réaction, nous avons réussi à obtenir exclusivement l'isomère liquide.

Celui-ci présentait avec son isomère une différence marquée dans les points d'ébullition (environ 15°, alors que généralement les isomères ont des points d'ébullition plus voisins). Nous nous sommes par suite assuré de sa constitution ; le groupe carbonyle a été facilement caractérisé par la production d'une semicarbazone et d'une oxime. Nous avons établi également que par hydrogénation de la double liaison au moyen d'un nickel formique, il y a production d'une α -méthyl- α' -benzylcyclohexanone, identique à celle obtenue par hydrogénation de l'autre benzylidénique (F: 62°). Cette cétone benzylée a été caractérisée par sa combinaison tétrahydropyronique et par sa semicarbazone. De plus la dégradation permanganique de l'isomère liquide, réalisée en milieu acétonique, a permis de trouver de l'acide benzoïque ; le reste de la molécule a été totalement dégradé.

ETUDE COMPARÉE

En possession de ces deux combinaisons benzylidéniques isomères, nous en avons entrepris une étude comparée, dans le but d'essayer de leur accorder une formule spatiale ; nous avons examiné les vitesses de réaction présentées par ces corps, et cherché s'il existe une relation entre l'activité cétonique et celle de la liaison éthylénique. Dans ce but, les deux cétones ont été soumises aux essais suivants : I) Etude du carbonyle par action de l'hydroxylamine et de la semi-carbazide ; II) Etude de la double liaison par hydrogénations au nickel et au platine ; par action du benzaldéhyde ; par fixation de brome ; par oxydation permanganique et par action du bromure de phénylmagnésium. Nous avons de plus étudié leur stabilité à l'air.

Nous devons tout d'abord noter qu'il a été possible de passer de la combinaison benzylidénique F: 62° obtenue au méthylate de sodium, à l'isomère liquide, par action de l'acide chlorhydrique gazeux. De plus, nous inspirant de la transposition de la dibenzylidénecyclopentanone F: 190° en la dibenzylidénecyclopentanone F: 131° par chauffage, expérience réalisée par M. CORNUBERT (18), nous avons tenté, mais, en vain, de transposer l'isomère F: 62° en l'isomère liquide.

(18) R. CORNUBERT, *Comptes Rendus*, 190, p. 440 (1930).

1° — Oximation

Tout d'abord, divers essais de formation d'oxime ont été faits sur la combinaison benzylidénique F: 62°, en utilisant soit le chlorhydrate d'hydroxylamine associé à la soude, au carbonate de sodium ou à l'acétate de sodium et en opérant dans l'alcool ou l'alcool méthylique, soit le sel de Crismer. Il n'a été obtenu qu'une oxime.

Des expériences identiques ont été ensuite effectuées en utilisant le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude pour faire l'oxime de la cétone liquide; nous avons alors isolé une oximino-oxime, tandis que le sel de Crismer a fourni le même produit et une oxime. Cette réaction d'addition de l'hydroxylamine sur la liaison double est fréquente chez les cétones comportant une liaison éthylénique en $\alpha\beta$. La benzylidène-pinacolone $C^6H_5 - CH=C H - CO - C (CH_3)^2$ (19) et la benzylidène-acétophénone (20) $C^6H_5 - CH=CH - CO - C^6H_5$ donnent lieu à des réactions analogues; de même que la benzylidèncyclohexanone (21). En possession de ces résultats, nous avons comparé les vitesses d'oximation des deux cétones; à cet effet, nous avons fait agir l'hydroxylamine (0,5 partie) sur un mélange à 50 % des deux isomères (0,5 p. de chacun d'eux); l'oxime correspondant à la combinaison benzylidénique F: 62° s'est formée la première.

2° — Semicarbazones

Dans toutes les expériences réalisées avant ces essais systématiques, l'isomère solide F: 62° avait toujours donné sa semicarbazone plus rapidement que l'isomère liquide; afin d'établir sûrement ce résultat, nous avons ajouté la semicarbazide (0,5 p.) à un mélange à 50 % des deux cétones (0,5 p. de chacune d'entre elles); la semicarbazone du corps F: 62° a précipité la première.

3° — Hydrogénations

Les vitesses d'hydrogénation ont varié avec le catalyseur employé, et ont donné des résultats inverses: la cétone solide s'hydrogénant au nickel plus vite que son isomère liquide; alors que le platine permet

(19) VORLANDER, Ber., 30, p. 2261 (1897).

(20) KOHLER, Am. Ch. Soc., 35, p. 384 (1913).

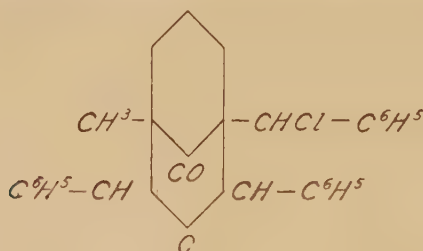
(21) POGGI et GUASTALLA, Gazz. Ch. It., 61, p. 405 (1931).

(22) P. ROBINET, Thèse, Nancy, 1932, p. 34.

une hydrogénation plus rapide de la benzylidénique liquide (Certains nickels n'avaient même pas produit d'hydrogénation de ce dernier corps (22). (Notons de suite que c'est dans la seule réaction d'hydrogénation au platine que la cétone liquide a réagi plus rapidement que son isomère.

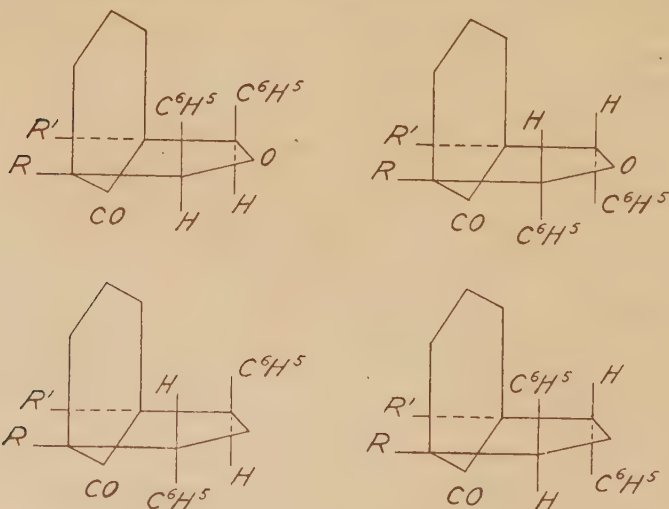
4° — Action du benzaldéhyde

Cette condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique avait été effectuée par M. CORNUBERT sur le corps F: 62°; elle lui avait fourni deux combinaisons tétrahydropyroniques chlorées.



Nous avons répété cette condensation en dissolvant la cétone dans l'aldéhyde, ce qui nous a obligé à en utiliser trois molécules pour une de cétone; dans ces conditions le rendement a été augmenté de 20 %.

La même réaction effectuée avec la cétone liquide n'a fourni qu'une combinaison tétrahydropyronique, mais différente des deux autres. Il peut exister quatre corps chlorés répondant aux formules suivantes:



R étant le groupe méthyle et R' le groupe - CHCl - C⁶H₅; peut-être l'isomérisie est-elle plus développée du fait de la chaîne - CHCl - C⁶H₅).

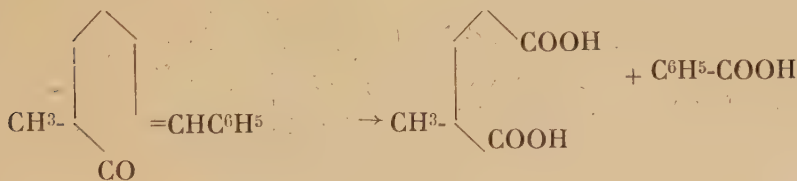
5° — Action du brome

Nous pensions atteindre des dérivés dibromés par addition de brome sur la liaison éthylnique. La cétone F: 62° nous a fait observer un départ d'acide bromhydrique et isoler un corps contenant 32,8% de brome alors qu'un dérivé dibromé correspond à 44,44 % de brome, et qu'un corps monobromé en exige 28,2 %. (L'action du brome sur la benzylidénecyclohexanone donne lieu à une réaction assez inattendue (23), elle conduit à une substance répondant à la formule C¹³H¹⁴Br₃).

La bromation de la cétone liquide n'a pas donné de corps cristallisé, mais un produit liquide qui s'est décomposé très rapidement, et dont nous n'avons pu faire l'analyse.

6° — Oxydation

Elle a été effectuée par le permanganate en solution acétonique ; elle devait, pour les deux combinaisons benzylidéniques fournir de l'acide α - méthyladipique et de l'acide benzoïque.



L'isomère F: 62° nous a donné effectivement ces deux acides.

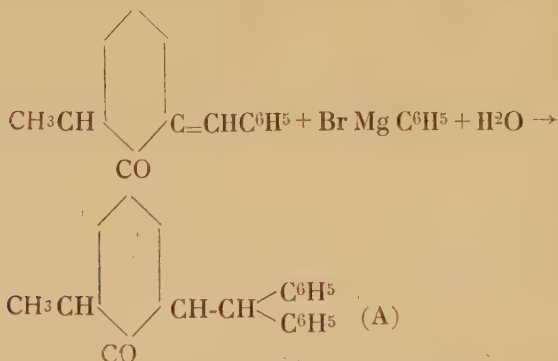
L'oxydation de l'autre cétone n'avait pas permis à MM. CORNUBERT et ROBINET (24) d'isoler d'acide benzoïque; en augmentant la concentration du permanganate, nous avons réussi à obtenir cet acide et nous avons observé la formation d'une grande quantité d'acide carbonique; quant à l'acide α - méthyladipique, il a été impossible de le caractériser; l'oxydation semble avoir été plus brutale qu'avec la cétone F: 62°, par dégradation de l'acide α - méthyladipique, du fait d'une plus grande résistance de l'isomère liquide à l'oxydation.

(23) POGGI et GUASTALLA, *Loc. cit.*

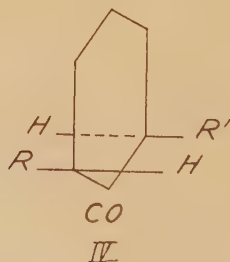
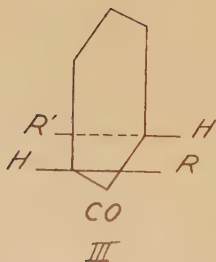
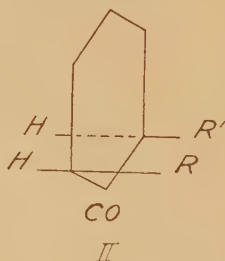
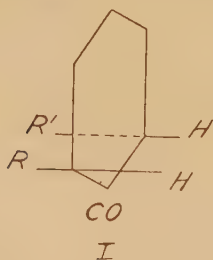
(24) P. ROBINET, Thèse, Nancy, 1932, p. 33.

7° — Action du bromure de phénylmagnésium

Cette réaction a été étudiée par KOHLER (25) et MANOLESKO (26) sur des combinaisons benzylidéniques ; ils ont observé une addition du groupe phényle sur la chaîne latérale non saturée. Nous avons obtenu des résultats analogues avec la benzylidène - α - méthylcyclohexanone solide :



tandis que l'isomère liquide ne nous a donné qu'un produit visqueux à odeur de bromure de phényle et se refusant à cristalliser. L'isomère solide a engendré deux corps répondant à la formule (A),

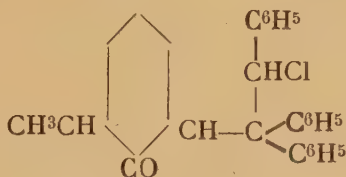


(25) KOHLER, *Am. Ch. J.*, 37, p. 370 (1907), et 38, p. 512 (1908).

(26) MANOLESKO, *Compte Rendu*, 172, p. 1360 (1921).

à priori, les racémiques I-II (cis) et III-IV (trans) en adoptant la théorie du noyau plan; la condensation avec le benzaldéhyde devait permettre de les différencier, la forme cis donnant une combinaison tétrahydropyronique et la forme trans n'en devant pas fournir. (Nous rappellerons que MM. CORNUBERT et DE DEMO (27) n'ont pu réaliser cette différenciation qu'avec des isomères solides: les $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones).

Ici, la condensation chlorhydrique s'est comportée anormalement; elle a fourni trois dérivés chlorés probablement de constitution :



Ceci à cause de l'analyse et du fait de la grande mobilité de l'hydrogène méthanique dans le triphénylméthane. Dans un seul essai de condensation, il a été obtenu une combinaison tétrahydropyronique; le corps lui ayant donné naissance est *a priori* la forme cis.

8° — Stabilité à l'air

La combinaison benzylidénique F: 62° s'altère à l'air et s'oxyde ainsi que l'ont montré MM. CORNUBERT et ROBINET (28), en fixant deux atomes d'oxygène et en fournissant un solide F: 122° de formule $C^{14}H^{16}O_3$. Un échantillon de combinaison benzylidénique liquide exposé à l'air pendant deux ans n'a pas subi d'altération sensible comme l'a révélé une analyse effectuée après ce laps de temps.

En résumé, les essais effectués concernant l'activité du carbonyle, montrent que celui de la combinaison benzylidénique solide réagit plus vite que celui de son isomère; malheureusement, les essais réalisés quant à l'activité de la liaison double sont divergents; celle de l'isomère solide réagit plus vite par hydrogénation au nickel, par oxydation à l'air et par oxydation permanganique; celle de l'isomère liquide réagit plus vite par hydrogénation au platine et peut, de plus, fixer l'hydroxylamine par voie d'addition. Ceci ne permet évidemment pas d'attribuer une formule spatiale à nos benzylidène- α -méthylcyclohexanones.

(27) R. CORNUBERT et DE DEMO, *Comptes Rendus*, 197, p. 1656 (1933).

(28) R. CORNUBERT et ROBINET, *Bull. Soc. Ch.*, 53, p. 213 (1933).

DEUXIEME PARTIE

BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYLCYCLOPENTANONES

La condensation de l' α -méthylcyclopentanone et du benzaldéhyde sous l'influence de l'éthylate de sodium avait conduit MM. CORNUBERT et BORREL (29) à une pâte jaune incristallisable, tandis que le méthylate de sodium leur avait donné de suite la combinaison benzylidénique F: 57° fournissant une semicarbazone F: 205°. En effectuant la condensation par l'acide chlorhydrique, ils avaient obtenu en plus d'une combinaison tétrahydropyronique, un liquide présentant un point d'ébullition nettement inférieur (20°) à celui de la benzylidénique d' α -méthylcyclopentanone (F: 57°) et qui leur avait donné une semicarbazone F: 181° répondant à la composition d'une semicarbazone de benzylidène α -méthylcyclopentanone. Nous avons par suite repris cette question. Il doit en effet exister deux benzylidène- α -méthylcyclopentanones isomères, et il était possible *à priori* que cette semicarbazone F: 181° conduise par hydrolyse à une benzylidène- α -méthylcyclopentanone F: 124° préparée par SPERANSKI (30), dont cet auteur n'a malheureusement pas fait de dérivés.

Nous avons par suite repréparé la combinaison benzylidénique F: 57° de MM. CORNUBERT et BORREL, par condensation au méthylate de sodium; nous avons ensuite condensé le benzaldéhyde et l' α -méthylcyclopentanone au moyen de l'acide chlorhydrique, et avons réussi à améliorer le rendement en produit liquide de condensation, en opérant sur des quantités plus faibles qu'eux. De ce liquide nous avons isolé une semicarbazone F: 181° dont l'hydrolyse a donné une combinaison benzylidénique liquide et non le corps décrit par SPERANSKI. De plus,

(29) R. CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Ch.*, 47, p. 301 (1930).

(30) SPERANSKI, *J. russe ph. ch.*, 34, p. 10 (1904).

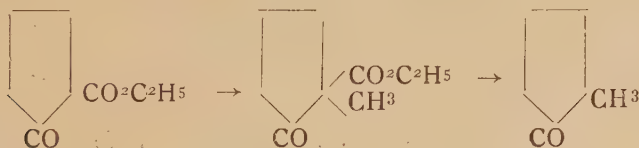
nous avons retrouvé cet isomère liquide en chauffant l'isomère solide à 280° en tube scellé. On observe ici une mobilité inconnue chez les dérivés correspondants de l' α -méthylcyclohexanone; cette observation sera confirmée à propos des dibenzylidènegcyclopentanones.

L'hydrogénation de la combinaison benzylidénique F: 57° et de la combinaison benzylidénique liquide a conduit à la même α -méthyl- α' -benzylcyclopentanone caractérisée par sa combinaison tétrahydropyronique; nous sommes donc bien en présence de deux isomères.

Essai de reproduction

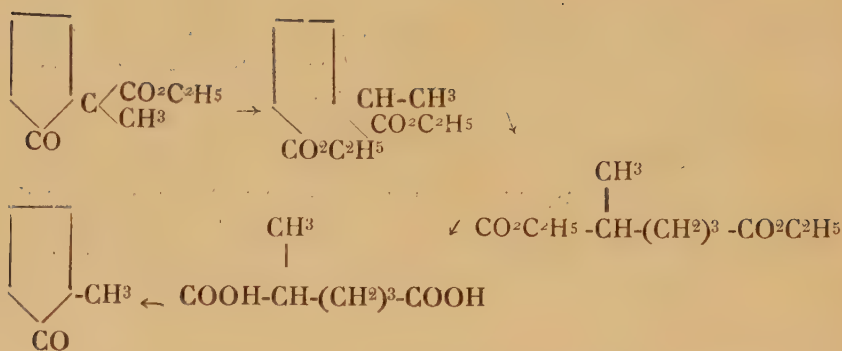
de la benzylidène- α' -méthylcyclopentanone de Speranski

La théorie ne permettant de concevoir que deux benzylidène- α -méthylcyclopentanones racémiques, il devenait essentiel de tenter de reproduire le corps de SPERANSKI, en utilisant le mode opératoire de ce chimiste. Avec la cétone utilisée pour les essais précédents et préparée conformément aux réactions :



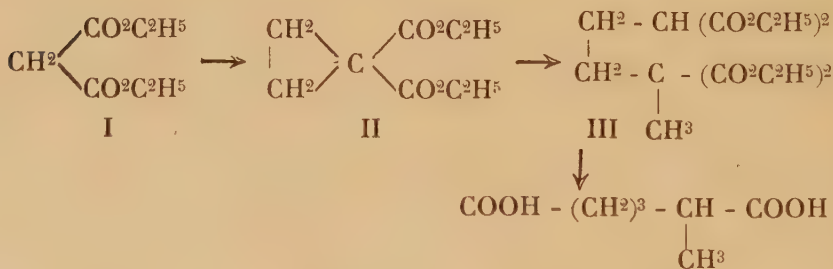
il n'a été obtenu que la combinaison benzylidénique F: 57° à côté d'un aldol d' α -méthylcyclopentanone qui, déshydraté, a fourni la benzylidénique F: 57°.

D'après sa formule, l' α -méthylcyclopentanone racémique ne présente pas d'isomérisie possible. On ne connaît également qu'un acide α -méthyladipique à partir duquel SPERANSKI a préparé sa cétone. Nous avons néanmoins fabriqué l' α -méthylcyclopentanone au moyen de cet acide par la méthode de BLANC à l'anhydrique acétique.



Disons de suite que cette cétone nous a donné la combinaison benzylidénique F: 57° et le même aldol que précédemment; toutefois, le rendement en ce dernier s'est trouvé quintuplé.

L'acide α -méthyladipique avait donc été obtenu par saponification de son éther diéthylique; devant l'insuccès renouvelé, nous avons décidé de le préparer exactement comme SPERANSKI, c'est-à-dire suivant la méthode de PERKIN. (31)



Quoi qu'ayant suivi rigoureusement le procédé indiqué par PERKIN, il nous a été impossible d'obtenir le corps III; nous avons isolé un liquide différent.

En résumé, nous avons isolé deux benzylidène- α -méthylcyclopentanones stéréoisomères, mais nous n'avons pu établir si celle de SPERANSKI est une forme cristalline des deux précédentes, ou constitue un troisième isomère.

(31) PERKIN, *Am. Ch. Soc.*, 67, p. 112 (1895).

TROISIEME PARTIE

ESSAIS D'OBTENTION D'AUTRES BENZYLIDÈNECYCLANONES STÉRÉOISOMÈRES

Ainsi les α -méthylcyclopentanone et cyclohexanone donnent deux combinaisons benzyldéniques stéréoisomères. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la nature et du nombre de groupes alcoyle en α par rapport au CO, sur la formation de ces combinaisons benzyldéniques. A cet effet nous avons fait quelques condensations du benzaldéhyde avec des cétones diversement chargées, soit par un, soit par deux substituants en α et sommes arrivé aux résultats suivants: alors que les cétones portant une substitution ont donné encore deux isomères, les cétones disubstituées n'ont fourni qu'un seul produit de condensation. Il faut noter que nous avons examiné l' α -isopropyl et l' α -benzylcyclopentanones et que ces deux cétones ont donné deux combinaisons benzyldéniques, alors que l' $\alpha\alpha$ -diméthylcyclopentanone n'en a donné qu'une; ainsi d'ailleurs que l' $\alpha\alpha$ -méthylisopropylcyclopentanone et que l' $\alpha\alpha$ -méthylpropylcyclohexanone.

L' α -benzylcyclopentanone a fourni des résultats assez inattendus qui rappellent ceux décrits à propos de l' α -méthylcyclopentanone. Par condensation au méthylate de sodium, on obtient un corps F: 129° qu'on retrouve dans la semi-hydrogénation des $\alpha\alpha'$ -dibenzylidène-cyclopentanones, à côté d'une substance de même composition F: 240° en laquelle le corps F: 129° se transforme lentement par abandon (32).

De plus, la condensation au moyen de l'acide chlorhydrique a engendré une combinaison benzyldénique liquide. Possédant ici trois corps, nous avons cherché à déterminer leur nature exacte en faisant des dérivés cristallisés. Nous n'avons encore tenté que la préparation des semicarbazones: la substance F: 129° et le produit liquide ont fourni des dérivés différents, alors que le corps F: 240° très peu soluble n'a pas permis d'en obtenir. Ici encore nous laissons donc ouverte cette question des trois combinaisons benzyldéniques de même composition centésimale.

QUATRIEME PARTIE

ÉTUDE DES DIBENZYLIDÈNECYCLANONES

Nous avons poursuivi l'étude de ce sujet en reprenant l'examen des dibenzylidènegyclanones.

CHAPITRE PREMIER

Dibenzylidènegyclopentanones

Ces corps ont été étudiés par MM. CORNUBERT et DE DEMO (33) ; nous avons retrouvé les résultats de ces auteurs; à côté du corps bien connu F: 190° nous avons isolé les substances de même composition F: 131° et F: 141° et même une matière fondant à 95-100° dont nous n'avons pu remonter le point de fusion. Nous avons cherché à différencier ces corps en tant qu'isomères en tentant la préparation de dérivés solides. Malheureusement nous n'avons pu isoler ni oxime, ni semicarbazone, ni phénylhydrazone, ni alcool tertiaire.

CHAPITRE DEUXIÈME

Dibenzylidènegyclohexanone

M. CORNUBERT avait indiqué précédemment (34) n'avoir pu isomériser la dibenzylidènegyclohexanone F: 118° dans les conditions où il avait isomériser la dibenzylidènegyclopentanone. Malheureusement, malgré tous nos efforts, nous n'avons pu atteindre de résultats favorables.

(33) R. CORNUBERT et DE DEMO, *Comptes Rendus*, 194, p. 1587 (1932).

(34) R. CORNUBERT, *Comptes Rendus*, 190, p. 440 (1930),

CINQUIEME PARTIE

Essais concernant la « combinaison benzylidénique » anormale engendrée par l' α -méthyl- α '-isopropylcyclo- pentanone (dihydrocamphorone).

Nous rappellerons que MM. CORNUBERT et BORREL (35) traitant l' α -méthyl- α '-isopropylcyclopentanone (dihydrocamphorone) par l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ont obtenu un corps F: 61°5 ayant la composition d'une combinaison benzylidénique; or, ce corps du type CHR - CO - CHR' - n'en aurait pas dû engendrer. MM. CORNUBERT et BORREL ont montré que ce corps était différent d'une benzylidène- α -méthyl- α '-isopropylcyclopentanone F: 61° isolée par condensation de cette cétone et du benzaldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium. Or, cette combinaison benzylidénique F: 61° connaît un isomère possible. Nous nous sommes par suite demandé si le corps F: 61°5 ne serait pas cet isomère. Aussi avons-nous tenté de transposer par la chaleur ou l'acide chlorhydrique cette substance F: 61°, dans l'espoir d'atteindre la benzylidénique anormale F: 61°5, mais nous n'avons pu y réussir; l'opération inverse n'a pas eu plus de succès. Par contre, nous avons pu établir que ce corps F: 61°5 contient une liaison double et constitue une combinaison benzylidénique, car son oxydation conduit à la production d'acide benzoïque.

Ce travail, inspiré par M. le Professeur CORNUBERT, a été entièrement effectué dans son laboratoire, sous sa haute et bienveillante direction.

Nous sommes heureux de pouvoir adresser ici à notre Cher Maître nos sincères remerciements pour les nombreux conseils qu'il n'a jamais cessés de nous prodiguer et de lui exprimer notre vive gratitude pour la sollicitude toute paternelle qu'il nous a témoignée.

(35) R. CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Ch.*, 47, p. 958 (1930).

Nous prions également M. le Professeur VAVON d'agréer nos vifs remerciements pour nous avoir initié, par l'intermédiaire de notre camarade BARBIER aux hydrogénations au platine.

Que M. le Professeur TRAVERS, Directeur de l'Institut Chimique, veuille bien trouver ici l'expression de nos sentiments de reconnaissance pour la bienveillance qu'il nous a témoignée et pour les facilités qu'il nous a accordées.

Nous tenons à remercier M. WESTERMAN pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans la rectification des traductions russes que nous avons eues à effectuer.

Nous exprimons également toute notre gratitude à la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, pour les facilités qu'elle nous a accordées et grâce auxquelles nous avons pu entreprendre ce travail.

PREMIERE PARTIE

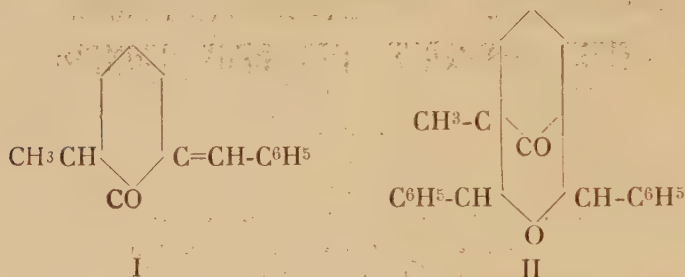
PRÉPARATION D'UNE DEUXIÈME BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYLCYCLOHEXANONE ET ÉTUDE COMPARÉE DES DEUX ISOMÈRES

Dans un premier chapitre, nous avons étudié les conditions de préparation de la benzylidène- α -méthylcyclohexanone liquide pure, par condensation au moyen de l'acide chlorhydrique.

Dans un second, nous avons entrepris l'étude comparative de ce couple d'isomères.

Condensation de 1 α -méthylcyclohexanone avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique

Cette condensation de l' α -méthylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque engendre une combinaison benzylidénique de formule (I) et une combinaison tétrahydropyronique de formule (II), dans des proportions variant avec les conditions opératoires :



Notre but étant d'obtenir la combinaison benzylidénique avec le meilleur rendement, nous avons fait des essais systématiques en employant toujours une molécule de cétone pour une d'aldéhyde, de façon à diminuer la quantité de tétrahydropyronique, comme l'ont montré les résultats de MM. CORNUBERT et BORREL. Nous rappellerons un fois pour toutes le mode opératoire utilisé :

La cétone est mélangée à l'aldéhyde et le mélange est saturé d'acide chlorhydrique sec à une température déterminée; -15° dans les expériences de MM. CORNUBERT et BORREL. Le mélange prend alors une teinte rouge et augmente de viscosité; on l'abandonne à lui-même pendant un temps plus ou moins long. Par traitement au carbonate de sodium saturé, le produit se décolore légèrement, on l'épuise à l'éther qu'on chasse ensuite et le résidu est traité par la soude alcoolique à 10 % à froid pendant 15 minutes, puis vers 40° pendant le même temps. La solution alcoolique est versée dans un excès d'eau; on épuise à l'éther, bat à l'acide sulfurique à 10 % et au carbonate de sodium à 10 %. Après séchage sur sulfate de sodium, on chasse le solvant et le résidu est fractionné sous vide.

CHAPITRE PREMIER

Isolement d'une combinaison benzyldénique stéréoisomère de la combinaison benzyldénique F: 62°

§ I. — Préparation de la combinaison benzyldénique

Nos essais systématiques ont porté sur l'influence de la température de condensation et sur celle de la durée de contact. Nous donnons dans le tableau suivant les résultats observés en faisant varier la température de condensation et en maintenant le contact pendant 48 heures (nous verrons plus loin son influence). Tous ces essais ont été faits en opérant sur 40 gr. de cétone et 38 gr. de benzaldéhyde.

TABLEAU I

	I	II	III	IV	V
Temp.					
max.....	0°	0°	20°	44°	68°
min.....	-15°	-15°	13°	36°	64°
Résultats/20 mm.					
x-180°.....	10	8	11	8	9
180-200°.....	29	32	35	38	47
200-225°.....	6	6	6	7	4
225-250°.....	13	6	8	8	5
Résidu.....	12	13	14	10	7
Total.....	70	65	74	71	72
<i>Benzyldénique</i>					
Poids obtenu.....	16 gr.	16 gr.	20 gr.	22 gr.	31 gr.
E/15 mm.	178-180°	178-180°	179-181°	180-182°	178-180°

L'expérience nous montre que la proportion de combinaison benzyldénique (portion 180-200°), augmente avec la température de condensation, tandis que la portion contenant la combinaison tétrahydropyronique (portion 225-250°) diminue, mais moins fortement que la première n'augmente. Le fractionnement avec une petite colonne, de la portion 180-200°, permet d'obtenir un liquide jaunâtre passant au

point d'ébullition de la combinaison benzylidénique d' α -méthylcyclohexanone.

Cependant l'analyse de ce corps a révélé un déficit en carbone de 2 % par rapport à la combinaison benzylidénique vraie, ce qui l'a fait considérer comme un mélange par MM. CORNUBERT et BORREL. Pour en isoler la combinaison benzylidénique, nous avons préparé sa semicarbazone en opérant de la façon suivante. On a dissous les quantités théoriques de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium dans le minimum d'eau, tandis que la cétone a été dissoute dans le même volume d'alcool. On a mélangé les deux solutions et il s'est formé un liquide non homogène d'où la cétone a réapparu sous forme d'une huile; on a par suite ajouté de l'alcool jusqu'à ce que la solution devienne limpide. Après une nuit de contact, aucun précipité n'est apparu; pour provoquer une précipitation nous avons ajouté la quantité suffisante d'eau pour avoir un mélange hydroalcoolique à 50 %. Dans le liquide trouble obtenu, s'est formé lentement un précipité, constitué par une pâte qui a été essorée après 12 heures. (1)

Ce premier essorage contient la totalité ou la presque totalité de la semicarbazone F: 212° qui se forme toujours la première. (Voir chapitre II, § II).

Afin de fractionner éventuellement les semicarbazones, nous avons séparé les dépôts après des temps différents de précipitation. Après l'essorage du dépôt de vingt jours la solution hydroalcoolique a été épuisée à l'éther; celui-ci a été séché sur sulfate de sodium et le résidu a été soumis à un fractionnement qui a donné un peu d'alcool, de l'acide acétique et une portion résineuse à odeur de méthylcyclohexanol, mais dont il a été impossible d'extraire le moindre cristal. Dans tous ces essais, les deux premiers essorages nous ont donné des corps pâteux qui ont été repris ensuite par l'alcool pour cristallisation. Dans le tableau suivant où les nombres représentent poids brut/F: brut/F: pur des semicarbazones, nous résumons les résultats obtenus avec les combinaisons benzylidéniques précédemment mentionnées. (Voir tableau I).

(1) Dans la séparation des deux semicarbazones, nous avons éprouvé de grandes difficultés. Très souvent, nous nous sommes heurté à des portions fondant vers 170°, dont nous ne pouvions remonter le point de fusion qu'en opérant par dissolution incomplète dans l'alcool; ceci explique le point de fusion F: 171° considéré comme fixe par MM. CORNUBERT et BORREL; il correspondrait d'après nos essais (voir page 36) à une proportion de 25 % de semicarbazone F: 212° dans la semicarbazone F: 183°.

TABLEAU II

DURÉE DE PRÉCIPITATION	I (16 gr.)	II (16 gr.)	III (20 gr.)	IV (22 gr.)	V (37 gr.)
12 heures	2/171°/212°	0,8/185°/212°	9/196°/212°	7/195°/212°	4/148°/212°
24 heures	7/171°/212°	2/147°/171°	1/170°/212°	0,6/170°/212°	3/145°/183°
36 heures	1/158°/183°	0,2/147°/183°	1/136°/171°	3/132°/212°	2/149°/183°
3 jours	2/165°/183°	1,3/148°/183°	1/136°/183°	3/138°/171°	5/137°/183°
5 jours	2/148°/183°	1,3/148°/183°	3/138°/183°	3/130°/183°	3/130°/183°
20 jours	1,8/147°/145°	7,5/145°/145°	3/135°/183°	4/138°/145°	6/140°/145°
Total :	15,8 gr.	13,1 gr.	18 gr.	20,6 gr.	23 gr.
Semicarb.	F: 212° (4,1)	(0,8)	(7,2)	(5,4)	(0,3)
obtenues.	F: 183° (3,4)	(2,6)	(0,6)	(1,5)	(5,2)

Dans tous ces essais, nous obtenons donc deux semicarbazones fondant respectivement à 212° et à 183°; celle fondant à 171° (essais II, III et IV) a pu être amenée à fondre à 183° et s'est révélée identique à celle de point de fusion 183° de MM. CORNUBERT et BORREL. Mais ce que nous observons c'est que les proportions dans lesquelles se forment ces deux semicarbazones varient d'un essai à l'autre. Dans les quatre premiers, il se fait environ 40 à 50 % de semicarbazone F: 212° (poids brut), le reste étant constitué par la semicarbazone F: 183° et des portions de point de fusion très bas (voir p. 35). La variation de température, lors de la condensation de l' α -méthylcyclohexanone et du benzaldéhyde, a donc jusque vers 40° un effet à peu près nul sur la nature des semicarbazones formées. Au contraire, l'essai n° 5, fait vers 65°, nous a donné une proportion bien plus faible de semicarbazone F: 212° et une grande quantité de celle fondant à 183°. Notre but étant l'obtention et l'étude de ce dernier corps, nous avons adopté ces conditions de travail en cherchant toutefois à éliminer complètement la semicarbazone F: 212°. A cet effet, nous avons encore élevé la température de condensation jusqu'à 90° et à cette température, nous avons fait varier la durée de contact. Trois essais, où les durées ont été respectivement de 48 heures, 24 heures et une nuit, nous ont donné, comme dans les expériences faites à 65°, une quantité très faible ou nulle de semicarbazone F: 212° à côté de beaucoup de semicarbazone F: 183°. Il ne semble pas qu'il y ait avantage à opérer la condensation à une température dépassant 65°.

Dans le but d'avoir une quantité suffisante de semicarbazone F: 183°, nous avons effectué plusieurs condensations sur 40 gr. de cétone à une température variant de 65° à 70°; nous avons obtenu des résultats constants, ainsi qu'il résulte du tableau suivant, la proportion de semicarbazone F: 212°, étant ou très faible ou nulle. De plus, nous avons observé que la température de distillation de la combinaison benzylidénique se trouve être plus basse d'environ 10° lorsqu'on isole la semicarbazone F: 183° comme nous l'avons fait dans ces expériences, que lorsqu'on obtient la semicarbazone F: 212°, comme nous l'avons observé dans les expériences initiales (comparer le tableau III avec le tableau I, p. 27). Cette observation sera confirmée par la suite (voir p. 32).

TABLEAU III

Essais N°	I	II	III	IV	V	VI
<i>Benzylidénique</i>						
Poids	30	30	32	34	36	33
T. ébull.	165-167°	166-168°	165-167°	165-167°	165-167°	166-167°
s/ 13 mm.						
S. Carbazone	183°		212°			
obtenue.	212°	183°	183°	183°	183°	183°

Le corps de semicarbazone F : 183° provient-il de l' α -méthylcyclohexanone ?

L' α -méthylcyclohexanone utilisée dans tous ces essais a été préparée par oxydation chromique d' α -méthylcyclohexanol. D'après l'indice de réfraction, cette cétone contenait 10 % d' α -méthylcyclohexanol non oxydé. Pour nous rendre compte du rôle éventuel que pouvait jouer cet alcool lors de la condensation chlorhydrique, nous avons fait une condensation portant sur l' α -méthylcyclohexanol pur et une autre sur la cétone pure.

I. — *Condensation d' α -méthylcyclohexanol
avec le benzaldéhyde*

Nous avons opéré dans les conditions habituelles (65-70°) en employant 20 gr. d' α -méthylcyclohexanol et 18 gr. d'aldéhyde benzoïque. Le mélange tout d'abord incolore, devient jaune, puis rouge clair. Après 48 heures de contact, il est brun et assez fluide encore; le traitement habituel donne un liquide rouge qui, fractionné, fournit 23 gr. de matière inaltérée et 9 gr. de produit de condensation ne présentant pas de palier de distillation de 95° à 250° sous 15mm.

II. — *Condensation d' α -méthylcyclohexanone pure
avec le benzaldéhyde*

Nous avons utilisé une cétone purifiée par l'intermédiaire de la combinaison bisulfite. Cette cétone pure présentait les constantes suivantes : E: 163° $n_D^{14,5} = 1,4500$; sur cette cétone (20 gr.), nous avons réalisé la condensation chlorhydrique avec l'aldéhyde benzoïque à la façon habituelle. Après passage d'acide chlorhydrique le mélange est fluide et de teinte rouge brique. Le fractionnement sous 11 mm. a donné les portions suivantes :

x-156°	2 gr.
156-178°	22 gr.
178-220°	3 gr.
220-250°	5 gr.
Résidu	5 gr.

La fraction 156-178° redistillée avec une petite colonne a fourni 17 gr. de benzylidénique passant à 162-164° sous 12 mm. sur lesquels nous avons fait la semicarbazone. Nous avons ainsi obtenu 12 gr. de semicarbazone brute qui ont conduit à celle fondant à 183° et à une portion basse.

L'influence de l' α -méthylcyclohexanol restant dans la cétone lors de la condensation chlorhydrique est donc négligeable; il permet, dans tous les cas, d'avoir un milieu plus fluide après la condensation.

§ II. — Isolement d'une nouvelle benzylidène α -méthylcyclohexanone.

30 gr. de semi-carbazone ont été hydrolysés en employant 270 cc. d'acide sulfurique à 10 % et en chauffant au reflux pendant deux heures. Après refroidissement on extrait à l'éther, lave au carbonate de sodium et sèche sur sulfate de sodium. Il a été obtenu un liquide bouillant à 156-157° sous 7 mm. et un résidu visqueux, brun, qui, à froid, a laissé déposer quelques cristaux.

Le corps passant à 156-157° qui a la composition d'une benzylidène α -méthylcyclohexanone comme l'ont établi MM. CORNUBERT et ROBINET, a présenté les constantes suivantes :

$$n_D^{43} = 1,5546$$

$$d_{13} = 1,045$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvée : 61,4} \\ \text{théorie : 60,6} \end{array} \right.$$

Il faut donc admettre quatre doubles liaisons, c'est-à-dire une formule analogue à celle de la benzylidène α -méthylcyclohexanone F: 62° décrite par MM. HALLER et CORNUBERT (2). L'exaltation de 0,8 trouvée pour la réfraction moléculaire correspond au système de doubles liaisons conjuguées que présente une formule de cette nature.

Le corps provenant de l'hydrolyse de la semi-carbazone F: 183° est bien une benzylidène α -méthylcyclohexanone.

Si ce corps est le stéréoisomère de la combinaison benzylidénique F: 62°, l'hydrogénation de la double liaison $C=C$ a tout chance de donner le corps obtenu lors de l'hydrogénation de la combinaison benzylidénique F: 62°, soit l' α -méthyl α' -benzylcyclohexanone étudiée

(2) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 39, p. 1621 (1926).

par MM. CORNUBERT et BORREL (3). Nous avons hydrogéné au platine 10 gr. de cétone dissous dans l'éther, ce qui devait faire fixer 1 litre d'hydrogène. Cette quantité d'hydrogène a été consommée en 7 min.35, puis 300 cc. ont été captés en 2 min. 50 sec.; nous avons alors arrêté l'opération.

Caractérisation de l' α -méthyl α' -benzylcyclohexanone

1. — Par sa semi-carbazone

Un essai à froid ne nous ayant donné qu'une quantité insignifiante de cristaux, nous avons opéré de la façon suivante : 1 gr. de produit d'hydrogénation, 0,6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide, 0,45 gr. d'acétate de sodium sont chauffés pendant 5 heures dans 10 cc. d'alcool. On précipite par trois volumes d'eau et obtient une huile qui, reprise à l'alcool donne 0,1 gr. d'un corps F:145-149°; après trois cristallisations, il fond à 163° et, mélangé avec la semicarbazone d' α -méthyl- α' -benzylcyclohexanone ne donne pas d'abaissement du point de fusion.

2. — Par sa combinaison tétrahydropyronique

1 gr. de cétone (1mol.) et 1,2 gr. de benzaldéhyde (2mol.), par passage d'acide chlorhydrique à -15° pendant une heure, donnent un liquide jaune sombre. Après 24 heures de contact, tout est pris en une masse rose claire qui est essorée, lavée au carbonate de sodium, à l'eau et à l'alcool froid. La partie non soluble est blanche, elle pèse 0,9 gr. et fond à 187-190°, rendement en combinaison tétrahydropyronique brute :75 %. Par l'alcool chaud on trouve un insoluble F: 191° et par refouissement l'alcool abandonne un produit F: 189-190°.

Le corps obtenu F: 191° n'abaisse pas le point de fusion de la combinaison tétrahydropyronique d' α -méthyl- α' -benzylcyclohexanone. Or cette α -méthyl α' -benzylcyclohexanone avait été préparée par hydrogénation au nickel de la combinaison benzylidénique F: 62°. Les deux benzylidéniques sont donc bien deux isomères et correspondent aux formules indiquées.

§ III. — Transposition de la benzylidène α -méthylcyclohexanone

F: 62° en son isomère liquide

La combinaison benzylidénique F: 62° a été préparée en condensant 15 gr. d' α -méthylcyclohexanone et 14 gr. de benzaldéhyde sous l'in-

(3) R. CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Ch.*, 45, p. 1148 (1929).

fluence du méthylate de sodium (4) (3,1 gr. de sodium dans 60 gr. d'alcool méthylique).

Après une nuit de contact, il y a prise en masse, on ajoute 500 cc. d'eau, épuise au benzène, bat à l'acide sulfurique et au carbonate de sodium à 10 %. Le fractionnement sous 12 mm. fournit :

x-110°	10 gr.
110-169°	7 gr.
169-210°	25 gr.
210-250°	2 gr.
Résidu	6 gr.

De la portion 169-210° nous avons retiré 18 gr. de combinaison benzyldénique cristallisée F: 62°, dont nous avons déterminé le point d'ébullition par distillation du corps pur; nous avons trouvé 183-184° sous 19 mm. Toutefois comme nous l'indiquerons un peu plus loin (page 37), nous avons été amené, pour des raisons de prix de revient, à essayer de préparer cette combinaison benzyldénique à partir d'une α -méthylcyclohexanone industrielle.

ESSAIS DE TRANSPOSITION

1^{er} *essai*. — Nous avons saturé d'acide chlorhydrique sec, à 65-68° une solution de 4 gr. de combinaison benzyldénique solide F: 62° dans 25 cc. d'éther de pétrole de point d'ébullition 60-80°. Nous avons observé une perte de poids de 3 gr. due à l'entraînement par l'acide chlorhydrique, de l'éther de pétrole. Par refroidissement, des cristaux bruns se sont déposés, nous les avons essorés (ils fondaient à 45°), puis recouverts d'éther de pétrole saturé d'acide chlorhydrique. Après 25 jours de contact, le produit n'ayant apparemment pas changé, le solvant a été chassé dans le vide et le résidu a été converti en semicarbazone. On a recueilli 1 gr. de semicarbazone F: 212°.

2^e *essai*. — Ce résultat négatif était peut-être dû à la très faible quantité d'acide chlorhydrique fixée, le liquide fumant très peu. Aussi l'avons-nous repris en changeant de solvant; nous avons utilisé le cyclohexanol, corps très voisin de l' α -méthylcyclohexanol existant comme impureté de l' α -méthylcyclohexanone d'oxydation. 4 gr. de benzyldénique sont dissous dans 21 cc. de cyclohexanol et saturés à 65° d'acide chlorhydrique sec (4 gr.). Le liquide devient brun et visqueux. Après trois jours de contact, il est traité au carbonate de sodium, épuisé à l'éther, puis traité à la soude alcoolique. On

(4) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Ch.*, 49, p. 1383 (1931).

chasse l'éther et le cyclohexanol avec une petite colonne ; le résidu n'est pas fractionné, on récupère ainsi 15 cc. de cyclohexanol et il reste 5 gr. d'un produit visqueux qui est transformé en semicarbazone. On obtient ainsi uniquement la semicarbazone F: 183° sans trace de semicarbazone F: 212°. La transposition par l'acide chlorhydrique a été ainsi réalisée; toutefois cette cétone de transposition présente une anomalie à l'oximation que nous relatons plus loin. (Ch. II, p. 44). Des essais systématiques nous ont montré qu'il était inutile de maintenir le contact pendant 3 jours, il suffit d'attendre pendant 6 heures après avoir saturé d'acide chlorhydrique. 5 gr. de benzylidénique ont été alors traités par 3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 2,1 gr. d'acétate de sodium. Les premier et second dépôts ont été peu abondants et avaient l'aspect pâteux, La recrystallisation dans l'alcool a fourni uniquement la semicarbazone F:183° sans trace de semicarbazone F:212°.

Un essai a été refait sur une quantité plus importante (25 gr.) qui a permis un fractionnement: ce qui a conduit à un liquide E/19^{mm}=172-174°. On a uniquement retrouvé la semi-carbazone F: 183°. Nous avons alors utilisé cette transposition pour préparer la combinaison benzylidénique liquide, ce qui nous a évité le fractionnement des semi-carbazones, opération faisant perdre beaucoup de temps et de matière.

3° *essai*. — Nous avons tenté d'opérer la transposition précédente sous l'influence de la chaleur.

a) A cet effet 6 gr. de combinaison benzylidénique F: 62° ont été chauffés pendant 1/2 heure vers 150°, puis distillés à 180-190° sous 20 mm., la cétone initiale a été retrouvée presque intégralement.

b) La température de chauffage a été accrue en opérant en tube scellé: 4 gr. du corps F: 62° ont été maintenus pendant 3 heures à 280-290°, mais sans subir une profonde altération.

c) Le chauffage pendant 6 heures dans les conditions précédentes a permis de récupérer une partie de la benzylidène- α -méthylcyclohexanone F: 62° à côté d'environ 25 % de résines. Il est à noter que dans de semblables conditions la benzylidène- α -méthylcyclopentanone subit une transposition totale (voir p. 56).

§ IV. — Traitement des semicarbazones de bas point de fusion

Nous avons indiqué précédemment (voir p. 30) qu'après avoir isolé les deux semicarbazones F: 212° et F: 183°, il nous était resté des portions de semicarbazones fondant vers 130°. Nous avons essayé de les faire cristalliser dans l'alcool ; une partie insoluble a atteint le

point de fusion 212°. Le reste a donné deux parties: l'une fondant au-dessus de 150°, et l'autre s'étalant de 125 à 140°. De la première, nous avons extrait la semicarbazone F: 183°; quant à l'autre, après quatre cristallisations, nous n'avons pu remonter son point de fusion au-delà de 142-146°. A partir de 80 gr. de semicarbazones brutes, nous avons ainsi obtenu:

15 gr. fondant à 212°.
13 gr. fondant à 183°.
8 gr. fondant à 142-146°

et une partie résineuse ne cristallisant pas.

Il fallait se demander si cette portion F: 142-146° ne représentait pas un mélange à point de fusion fixe, des corps F: 183° et F: 212°.

Nous avons, par suite, construit la courbe de fusion des mélanges, en utilisant les points suivants :

TABLEAU IV

% de 212°	100	80	60	50	40	30	20	0
% de 183°	0	20	40	50	60	70	80	100
F:	212°	191-198°	172-185°	171-176°	167-172°	168-172°	173-175°	183°

Le point minimum obtenu pour 40 % de semi-carbazone F: 212° est 167°.

Tous ces points de fusion ont été pris d'une façon identique et par comparaison. Il faudrait donc admettre que cette semi-carbazone F: 142-146° est un individu chimique; toutefois, le dosage d'azote a révélé un déficit d'environ 1 % en cet élément.

Dosage d'azote :

	I	II
Poids de substance	0,1646 gr.	0,1587 gr.
Volume d'azote	23,2 cc.	21,3 cc.
Température	23°	23°
Pression	745 mm.	749 mm.
N % trouvé	15,5.	14,8.
N % calculé pour $C_{15}H_{19}ON_3$	16,3.	

Pour le semicarbazido-dérivé ($C_{15}H_{21}O_2N_3$), l'azote théorique est: 15,3 %. Pour essayer de distinguer une semi-carbazone et un semicarbazido-dérivé, nous avons tenté d'hydrolyser cette substance.

7 gr. de semi-carbazone ont été chauffés au reflux avec 50 cc. d'acide sulfurique à 10 %. Nous avons recueilli ainsi une cétone liquide sur laquelle nous avons fait agir la semi-carbazide en présence d'acétate de sodium, en milieu hydroalcoolique à froid. Les différents dépôts obtenus avaient des points de fusion s'échelonnant de 140 à 165°.

Une recrystallisation dans l'alcool a permis d'isoler 2 gr. de matière fondant à 165-173° et finalement à 183° en donnant un produit identique, à l'épreuve de mélange, à la semi-carbazone F: 183° de la benzylidénique liquide. (p. 0,6 gr.).

Mais à côté, nous avons isolé à nouveau un corps fondant à 144-148° qui, par cristallisation, a fondu à 175-178° en ne donnant pas d'abaissement par mélange à la semi-carbazone F: 183°.

La semi-carbazone F: 142-146° n'est donc pas un individu chimique, mais paraît être la semi-carbazone F: 183° souillée d'une impureté que nous n'avons pu isoler.

§ V. — Préparation de combinaison benzylidénique solide à partir du produit industriel dénommé « méthylanone »

Sous ce terme de méthylanone, l'industrie désigne un mélange d' α , de β et γ méthylcyclohexanones, contenant en outre des impuretés.

1° Un premier fractionnement sans colonne permet d'obtenir un produit riche en ces cétones. 300 gr. ont en effet donné :

Têtes	10 gr.
163-167°	250 gr.
167°	35 gr.

La portion principale que nous appellerons corps A, avait un indice de réfraction $n_D^{17} = 1,4489$, au lieu de 1,4495 pour l' α -méthylcyclohexanone.

2° Essai d'isolement de l' α -méthylcyclohexanone.

Nous avons pensé obtenir une séparation assez bonne par l'acide chlorhydrique, ce dernier devant condenser la β et la γ méthylcyclohexanones sur elles-mêmes en laissant la majeure partie de l' α -méthylcyclohexanone inaltérée.

1^{re} essai. — 20 gr. de méthylanone ont été saturés complètement à 0°; après le traitement habituel pratiqué après une nuit d'abandon, le fractionnement à la colonne nous a donné sous 12 mm.:

59-69°	12 gr.
151-160°	19 gr.

Ces 12 gr. de cétone (1 mol.) non condensés, ont été mis à réagir à 90° avec 10 gr. (1 mol.) d'aldéhyde benzoïque, sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Le produit de condensation, traité à la façon habituelle, nous a conduit aux résultats suivants sous 12 mm.:

α -165°	1 gr.
165-178°	9 gr.
178-220°	2 gr.
220-250°	2 gr.
Résidu	4 gr.

2^{me} *essai*. — Pour tenter d'augmenter le rendement en α -méthylcyclohexanone, nous avons effectué des condensations à l'acide chlorhydrique en n'allant pas à saturation. Pour 15 gr. de corps A, nous avons fixé 2 gr. d'acide chlorhydrique, soit environ le 1/4 de la quantité correspondant à la saturation; nous avons ainsi obtenu 6 gr. de cétone (Rdt: 40 %).

Pour l'accroître encore, nous avons fixé 1,5 gr. d'acide chlorhydrique pour le même poids de corps A, en laissant en contact une nuit.

Le fractionnement avec une petite colonne a fourni 8,5 gr. passant de 60 à 64° sous 12 mm. (Rdt: 55 %) et d'indice $n_D^{60} = 1,4508$, celui de l' α -méthylcyclohexanone étant 1,4499.

Afin de nous assurer de la nature de ce produit, nous avons fait sur 1 gr., la semi-carbazone. (1 gr. de cétone, 1 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide, 0,8 gr. d'acétate de sodium en milieu hydroalcoolique). Il y a eu précipitation immédiate; de ce corps, nous n'avons isolé que la semi-carbazone de l' α -méthylcyclohexanone F: 188°, comme l'a révélé le mélange avec la semi-carbazone d' α -méthylcyclohexanone F: 190°.

Nous en avons obtenu 0,45 gr., soit 30 % à l'état pur. Le rendement en semi-carbazone brute étant d'environ 90 %, nous avons pensé utiliser directement ce produit pour effectuer des condensations au méthylate.

3° Condensation au méthylate

Nous l'avons effectuée dans les conditions habituelles, comme s'il s'agissait d' α -méthylcyclohexanone pure. 30 gr. (1 mol.) de cétone mélangés à 29 gr. (1 mol.) d'aldéhyde benzoïque sont condensés par

6,2 gr. de sodium dissous dans 120 gr. d'alcool méthylique. Après 12 heures de contact, il s'est formé un dépôt visqueux qui a été traité au bout de 24 heures.

Dans le fractionnement sans colonne, nous avons recueilli les portions :

12 mm.	X-110°	22 gr. produit B (odeur d' α -méthylcyclohexanone)
	110-174°	2 gr.
	183-190°	(surtout 189°) -10 gr.
	190-208°	7 gr.
	208-250°	2 gr.
	265-270°	-18 gr.

De la portion 183-190°, nous avons isolé 2,4 gr. de benzylidène α -méthylcyclohexanone brute; tandis que la portion 265-270°, reprise à l'alcool froid, a donné 7,5 gr. de dibenzylidénique F: 80-85° (brut). Par recristallisation, nous avons séparé les deux combinaisons dibenzylidéniques de β et de γ -méthylcyclohexanones fondant respectivement à 126° et 106°.

Les rendements étaient donc très médiocres, mais les têtes (produit B) redistillées à la colonne, nous ont donné 12 gr. d' α -méthylcyclohexanone propre qui, condensée à nouveau avec le benzaldéhyde par le méthylate de sodium, nous a permis de revenir au rendement normal.

En résumé, nous avons fait subir à cette méthylanone le traitement suivant: 1° Condensation du produit A par l'acide chlorhydrique à raison de 1,5 gr. d'acide pour 15 gr. de corps A, contact pendant une nuit; 2° Combinaison avec l'aldéhyde benzoïque, du produit obtenu, ceci sous l'influence du méthylate de sodium; 3° Nouvelle condensation avec le benzaldéhyde de la cétone n'ayant pas réagi.

L'obtention de benzylidène- α -méthylcyclohexanone à partir de la méthylanone est donc pénible et l'isolement d' α -méthylcyclohexanone pure paraît impossible.

Étude comparée des deux combinaisons benzylidéniques

Nous avons examiné successivement : 1° L'action de l'hydroxylamine; 2° Celle de la semicarbazide; 3° Les hydrogénations au nickel et au platine; 4° L'action de l'aldéhyde benzoïque; 5° La formation des dérivés bromés; 6° L'oxydation permanganique; 7° L'action du bromure de phénylmagnésium; 8° Altération à l'air.

§ 1. Oximation

Avant de comparer les vitesses relatives d'oximation des 2 cétones, nous avons étudié l'oximation de ces corps, afin de connaître les produits engendrés par chacun d'eux.

A. — Oximation de la benzylidénique solide

a) *Par la soude et le chlorhydrate d'hydroxylamine.*

2 gr. de cétone (1 mol.); 7 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (10 mol.); 4,4 gr. de soude (11 mol.), sont chauffés avec 40 cc. d'alcool au reflux pendant 6 heures. Nous avons obtenu 2,1 gr. d'oxime (Rdt. 100 %) fondant à 127-130°.

b) *Par le sel de Crismer.*

2 gr. de cétone, 1 gr. de sel de Crismer (quantité théorique), 20 cc. d'alcool sont chauffés pendant 5 h. On obtient 2,1 gr. (Rdt. 100 %) de produit fondant à 127-132°, identique à la précédente oxime.

Par recristallisation dans l'alcool du produit obtenu avec la soude, on a isolé un corps fondant à 131° et un autre fondant à 147°, qui par recristallisation donne un premier dépôt F: 131°, tandis que les suivants fondent toujours à 147°; par mélange, ces deux corps ne donnent pas d'abaissement du point de fusion. Les portions fondant à 131° recristallisées donnent des dépôts: F: 125° et F: 135°. Le corps obtenu avec le sel Crismer, après plusieurs recristallisations a fondu à 138°, et son mélange avec le précédent corps F: 147°, a fondu à 146°.

Nous avons essayé d'obtenir une deuxième substance, comme dans le cas de la cétone liquide; à cet effet, nous avons opéré dans diverses conditions.

c) Avec le carbonate de sodium.

1 gr. de cétone (1 mol.), 0,4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol. + 10 %), 0,55 gr. de carbonate de sodium (1 mol. + 10 %) ont été chauffés pendant 5 heures, après dissolution dans 10 cc. d'alcool. On obtient 1,1 gr. (rdt 100 %) d'une matière F: 128-132°. La recristallisation donne un point de fusion de 132-135°, après avoir obtenu F: 140-142°. Au bout de 12 heures, le point de fusion était tombé à 124-127°.

d) Avec l'acétate de sodium.

1 gr. de cétone, 0,45 gr. d'acétate (1 mol. + 10 %), 0,4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol. + 10 %), ont été chauffés pendant 5 heures dans 10 cc. d'alcool. Il a été isolé 1,15 gr. (rdt 100 %) de corps fondant à 115-120° et par recristallisation à 135-138°.

e) Au sein de l'alcool méthylique.

1 gr. de cétone dissous dans 20 cc. d'alcool méthylique avec 0,4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol. + 10 %), et 0,22 gr. de soude (1 mol. + 10 %) ont été chauffés pendant 4 heures. Il a été isolé 1,2 gr. (rdt 100 %) de matière F: 130-133°. Toutes les oximes obtenues se sont révélées identiques à l'épreuve de mélange.

Analyse du corps F: 138°.

Dosage d'azote :

Poids de substance	0,1982 gr.
Volume d'azote	12,2 cc.
Température	23°.
Pression	741 mm.
N % trouvé	6,8.
N % calculé pour $C_{14}H_{17}ON$ (oxime) :	6,5.
$C_{14}H_{19}O_2N$ (oximido-dérivé) :	6,13.

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Substance :	0,1663 ;	CO ₂ :	0,4761 ;	H ₂ O :	0,1241 ;
Trouvé :	C % :	78,08	H % :	8,2 ;	
Calculé pour oxime :	C % :	78,1	H % :	7,9 ;	
oximido-dérivé :	C % :	72,1	H % :	8,15.	

Avec la benzylidénique solide, nous avons donc obtenu une oxime F: 138°, présentant cependant des caractères de fusion peu nets.

B. — Oximation de la benzylidénique liquide

a) Par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude.

1 gr. de cétone dissous dans 10 cc. d'alcool a été traité par 0,35 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (quantité théorique) et 0,2 gr. de soude en chauffant pendant 7 heures au reflux; par reprise par l'eau, une huile se dépose qui, par reprise à l'alcool, conduit à quelques cristaux F: 175-177°.

Pour augmenter le rendement, nous avons utilisé un excès de réactif, 1 gr. de cétone (1 mol.) dissous dans 20 cc. d'alcool, a été traité par 3,5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (10 mol.) et 2,2 gr. de soude (10 mol. + 10 %) en chauffant au reflux pendant 6 heures. On obtient 0,2 gr. d'une pâte rose, peu soluble dans l'alcool, qui a fourni un corps F: 175° identique au précédent. Par recristallisation, nous avons isolé un solide blanc F: 182°.

b) Par le sel de Crismer.

1 gr. de cétone dissous dans 10 cc. d'alcool a été chauffé au reflux pendant 5 heures avec 0,5 gr. de sel de Crismer. Nous avons isolé 1 gr. d'un solide blanc (rdt 90 %) fondant à 85-95°. Après plusieurs recristallisations, nous en avons eu 0,5 gr. fondant à 107°, soit un rendement de 50 %.

Un second essai identique nous a fait isoler deux substances: l'une F: 182° identique à celle obtenue avec le chlorhydrate d'hydroxylamine (0,2 gr.), l'autre F: 107° identique à la précédente (0,3 gr.).

L'analyse de ces 2 corps a donné les résultats suivants.

1° Corps F: 187°.

2° Corps F: 107°.

Dosage d'azote :

Poids de substance.....	0,1525 gr.	0,1883 gr.
Volume d'azote	15,7 cc.	10,6 cc.
Température	23°.	24°.
Pression	753 mm.	746,3 mm.
N % trouvé	11,4.	6,15.
N % calculé: pour oximino-oxime.	$C_{14}H_{20}O_2N_2$: 11,28.	
oxime.....	$C_{14}H_{17}O$ N : 6,5.	
oximido-dérivé.	$C_{14}H_{19}O_2N$: 6,1.	

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Substance :	0,1553 ;	CO ₂ :	0,4423 ;	H ₂ O :	0,1160 ;
Trouvé	C %	77,7 ;	H % :	8,3 ;	
Calculé pour oxime.....	C %	78,1 ;	H % :	7,9 ;	
oximido-dérivé.....		72,1 ;	H % :	8,1.	

Avec la benzylidénique solide, nous avons donc obtenu une oxime F: 138°, tandis que la benzylidénique liquide nous a donné l'oxime F: 107° et l'oximino-oxime F: 187°.

Il peut sembler drôle, *a priori*, que nous n'ayons pas observé cette addition avec la benzylidénique solide qui, dans d'autres réactions, paraît plus réactive que son isomère liquide. Nous croyons trouver là, l'explication de ce fait: la cétone solide fournissant l'oxime plus rapidement que son isomère liquide (voir ci-dessous), l'oxime normale formée n'est plus capable de fixer à nouveau une molécule d'hydroxylamine sur la double liaison. Nous trouvons dans la littérature (5) un cas analogue dans la benzylidène-acétone qui ne donne que l'oxime et la benzylidène-acétophénone qui fournit un dérivé d'addition.

Remarque. — Ayant répété l'oximation au sel de Crismer en utilisant cette fois la cétone liquide préparée par transposition, nous avons obtenu l'oximino-oxime F: 187° et très peu d'oxime F: 107°. Il semblerait qu'il y ait dans cette réaction une différence entre la benzylidénique liquide obtenue par hydrolyse et celle préparée par transposition, bien que toutes deux fournissent uniquement la semi-carbazone F: 183°.

C. — Vitesse d'oximation des deux combinaisons benzylidéniques.

Oximation à froid du mélange des deux combinaisons benzylidéniques

Pour comparer ces deux benzylidéniques nous avons fait réagir 2 gr. de cétone solide F: 62° et 2 gr. de cétone liquide dissous dans 25 cc. d'alcool avec 0,7 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (soit le poids correspondant à 2 gr. de cétone seulement) et 0,85 gr. d'acétate de sodium dissous dans 20 cc. d'eau. Après 12 heures de contact, il s'est formé 1,3 gr. d'un corps blanc cristallisé fondant à 123-130°. Un deuxième essorage après 48 heures d'abandon a fourni 0,1 gr. d'un corps F: 120-125° identique au précédent. Le dernier essorage après 4 jours a donné quelques cristaux présentant l'aspect de l'oxime F: 134-136°. Il est resté une huile pesant 2,5 gr.

(5) CUISA et BERNARDI, Attir. accad. Linc., 19 (2), p. 58.

Après recristallisation dans l'alcool, l'ensemble nous a fourni une oxime F: 134-137° identique à l'oxime issue de la combinaison benzyldénique solide.

Comme dans le cas de la semicarbazide (voir p. 44) l'hydroxylamine réagit donc plus vite avec la cétone solide qu'avec la cétone liquide. Cette oxime (F: 137°) toutefois n'est pas stable, même conservée en tube scellé, elle présente après deux mois, une altération décelable par l'odeur de l'aldéhyde benzoïque.

**D. — Oximation comparée de la cétone liquide d'hydrolyse
et de la cétone de transposition**

Un essai d'oximation fait avec la combinaison benzyldénique liquide de transposition ayant été négatif, nous avons comparé à ce point de vue les deux cétones préparées par hydrolyse et par transposition.

a) *cétone liquide d'hydrolyse*. — 2 gr. de combinaison benzyldénique (1 mol.) dissous dans 20 cc. d'alcool sont chauffés pendant 6 heures avec 7 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (10 mol.) et 4,4 gr. de soude dissous dans 10 cc. d'eau. Il a été obtenu 0,7 gr. d'oximino-oxime F: 187° et 0,15 gr. d'oximino-oxime impure F: 160-162°.

b) *cétone liquide de transposition*. — 2 gr. de cétone dissous dans 20 cc. d'alcool ont été chauffés pendant 6 heures avec 7 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 4,4 gr. de soude dissous dans 10 cc. d'eau. On isole 0,15 gr. d'oximino-oxime F: 185° et 0,2 gr. d'oximino-oxime impure F: 162-166°.

Le rendement est donc inférieur dans ce dernier cas, nous avons fait précédemment (p. 43) une observation identique en opérant avec le sel de CRISMER.

Cette différence dans les résultats d'oximation est incompréhensible, car l'étude de la cétone de transposition par la semicarbazide n'a permis de révéler que la semicarbazone F: 183° correspondant à la cétone liquide.

§ 2. Semicarbazones

Dans toutes nos expériences, la semicarbazone F: 212° s'est toujours formée la première. Afin d'établir définitivement que l'activité cétonique de la combinaison benzyldénique solide est plus grande vis à vis de la semicarbazide que celle de la combinaison benzyldénique liquide, nous avons fait agir la semicarbazide sur le mélange

à 50 % des deux benzylidéniques, en utilisant que la moitié de la quantité théorique de réactif.

2 gr. de cétone solide et 2 gr. de cétone liquide ont été mélangés et dissous dans 55 cc. d'alcool, puis additionnés de 1,1 gr. de chlorhydrate de semicarbazide (soit la quantité correspondant à 2 gr. de cétone) et de 0,8 gr. d'acétate de sodium dissous dans 25 cc. d'eau. On a obtenu ainsi un mélange homogène. Le premier dépôt recueilli au bout de 14 heures (2,1 gr.) a fondu à 190° (finalement à 213°) le 2^e dépôt au bout de 24 heures (0,15 gr.) à 150-155° et finalement à 179°; le 3^e au bout de 3 jours (0,15) à 160° et enfin à 179°. Le rendement a été de 96 % (théorie 2,55 gr.) dont 90 % en semicarbazone F: 212°.

§ 3. Hydrogénations comparées des deux combinaisons benzylidéniques

a) Hydrogénations au nickel

α/ *Cétone solide*. — 2 gr. de cétone dissous dans 100 cc. d'alcool (6) ont été traités par le nickel de 5 gr. de formiate (6). Ce nickel n'a rien fixé, mais un second, ajouté sans séparer le premier, a fixé 210 cc. en 26 minutes (la théorie étant 200 cc). Cette hydrogénation a été refaite avec un seul nickel à 63° et a permis de fixer 200 cc. en 31 minutes (puis 35 cc. en 30 minutes); l'opération s'est alors arrêtée.

β/ *Cétone liquide*. — 2 gr. de cétone dissous dans 100 cc. d'alcool ont été mis en présence du nickel de 5 gr. de formiate à 63°. Il a été fixé 200 cc. d'hydrogène en 1 h. 15 min. La vitesse d'hydrogénation est ici beaucoup plus faible qu'avec la cétone solide; cette hydrogénation avait même été impossible avec certains formiates, comme l'a observé M. ROBINET. (7).

b) Hydrogénations au Platine.

α/ *Cétone solide*. — 2 gr. de cétone dissous dans 105 cc. d'éther ont été hydrogénés en 1 min. 28 sec. (200 cc.).

β/ *Cétone liquide*. — Dans les mêmes conditions, le même platine, sans hydrogénation intermédiaire et à 5 heures d'intervalle, a hydrogéné 2 gr. de cétone liquide dissous dans 105 cc. du même éther, en 52 sec. (215 cc.).

(6) Nous avons utilisé le même alcool et le même formiate lors des hydrogénations au nickel.

(7) P. ROBINET, Thèse, Nancy, 1932, p. 34.

Les deux hydrogénations nous ont donc donné des résultats différents: la cétone solide s'est hydrogénée 2,5 fois plus vite avec le nickel et 1,5 fois moins vite avec le platine que la cétone liquide.

Caractérisation des produits d'hydrogénation

Chacun de ces quatre produits d'hydrogénation a été condensé avec deux molécules de benzaldéhyde à -15° sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et a donné la combinaison tétrahydropyronique F: $190-191^{\circ}$ de l' α -méthyl- α' -benzylcyclohexanone.

Les rendements ont été les suivants :

Cétone solide hydrogénée au nickel	50 %
Cétone liquide. hydrogénée au nickel.....	65 %
Cétone solide hydrogénée au platine.....	60 %
Cétone liquide. hydrogénée au platine.....	52 %

§ 4. Condensation avec le benzaldéhyde

a) *Cétone solide F: 62° .* — 5 gr. de combinaison benzylidénique (1 mol.) ont été mélangés à 8,3 gr. de benzaldéhyde (3 mol.; nous avons dû employer une molécule supplémentaire d'aldéhyde pour permettre la dissolution) et condensés par l'acide chlorhydrique à -15° . Après 13 heures de contact, il y a eu prise en une masse brun violet, que nous avons traitée par le carbonate de sodium à 10 % au bout de 48 heures.

Nous avons ainsi obtenu un solide jaune qui, lavé à l'éther froid, devient blanc. Ce produit qui pesait 8,7 gr. (Rdt. 87 %) fondait à 203° . Des épuisements successifs à l'alcool bouillant ont fait isoler des corps fondant à 184° ; 189° ; 175° ; $196-200^{\circ}$; le résidu fondait alors à $196-200^{\circ}$. Les portions basses jointes et reprises à l'alcool ont fondu à 184° , tandis que l'autre a fondu à $198-200^{\circ}$, ces deux combinaisons tétrahydropyroniques sont indentiques à l'épreuve de mélange à celles fondant respectivement à 181° et 200° isolés par M. CORNUBERT.

b) *Cétone liquide.* — 5 gr. de cétone liquide (1 mol.) et 8,3 gr. de benzaldéhyde (3 mol.) ont été condensés à -10° sous l'influence de l'acide chlorhydrique. On obtient un liquide jaune brun très fluide, qui, après 15 heures, a cristallisé en une masse rouge. Au bout de 48 heures, nous l'avons traitée de la même manière que la précédente. Il a été obtenu 7,5 gr. d'un solide blanc fondant à $200-202^{\circ}$ (Rdt. 75 %). Cette tétrahydropyronique chlorée donne avec la précédente les points de fusion suivants, pris simultanément.

Tétrahydropyronique de la cétone F: 62°.....	200°
Tétrahydropyronique de la cétone liquide.....	202°
mélange.....	180-182°

Il s'agit donc d'une nouvelle substance. Le dosage de chlore a donné les résultats suivants :

Matière: 0,2555 gr. $\text{NO}_3 \text{ Ag N/10}$: 6,2 cc.

Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{27} \text{ O}^2\text{Cl}$ Cl%: 8,24; trouvé: 8,49.

§ 5. Bromation

Nous avons soumis les deux combinaisons benzylidéniques isomères à l'action de brome dans les mêmes conditions.

A. — Combinaison benzylidénique solide

A 2 gr. de cétone (1 mol.) dissous dans 200 cc. de chloroforme anhydre, nous avons ajouté une solution de 1,6 gr. de brome anhydre dans 20 cc. de chloroforme sec, à la température de 16°; il y a eu décoloration immédiate et départ d'acide bromhydrique.

Le chloroforme étant chassé sous vide, le produit s'est pris en une masse pâteuse qui a été traitée par un mélange alcool-chloroforme.

On obtient ainsi 0,3 gr. d'un corps fondant à 95-105° et il est resté 1,1 gr. d'un liquide très visqueux ne cristallisant pas.

Afin d'augmenter le rendement en produit cristallisé, nous avons opéré à -15°, toutes autres conditions restant les mêmes. On obtient alors 0,7 gr. d'un corps qui, après plusieurs recristallisations dans un mélange alcool-chloroforme, fond à 114°.

Dosage du brome

	I	II
Matière	0,1042 gr.	0,0985 gr.
$\text{NO}_3 \text{ Ag N/10}$	4,31 cc.	3,9 cc.
Trouvé	Br.: 33,1 %	32,5 %
Calculé pour dibromo : $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$		44,44 %

Ces dosages concordants, étaient fort éloignés de la teneur à attendre, mais correspondaient à un certain nombre de molécules d'alcool de cristallisation (pour $\text{C}_{14} \text{ H}_{16} \text{ O Br}_2$, 3 $\text{C}_2 \text{ H}_5\text{O H}$. (Br%: 32,13).

Nos cristallisations ayant été faites dans l'alcool, nous avons refait le corps F: 114° en éliminant complètement l'alcool pour les cristalli-

sations, en utilisant l'éther de pétrole (30-80°) dans lequel le corps est peu soluble. Nous avons retrouvé ce dérivé bromé dont la nature nous échappe, car le dérivé monobromé de substitution accuserait une teneur en brome inférieure à 29 %. (8).

B. — Combinaison benzylidénique liquide

Nous avons effectué la bromation dans des conditions absolument identiques aux précédentes. Elle se fait encore avec départ d'acide bromhydrique, mais la décoloration n'est plus instantanée; elle exige de 3 à 5 minutes. Le produit liquide obtenu est peu stable, il se décompose au bout de quelques heures, sans laisser déposer le moindre cristal. Nous n'avons pu en faire l'analyse. Cette perte d'acide bromhydrique a été observée par BOUVEAULT (9) dans le cas de cétones α - β non saturées.

§ 6. Oxydation des deux combinaisons benzylidéniques

1° Combinaison benzylidénique solide

Cette oxydation, réalisée par MM. CORNUBERT et ROBINET, a fourni de l'acide benzoïque. Nous l'avons reprise afin d'opérer dans des conditions identiques sur les deux cétones.

2 gr. de combinaison benzylidénique dissous dans 20 cc. d'acétone sont mis en présence de 6,2 gr. de permanganate dissous dans 393 cc. d'acétone (solution à 1,5 %). La décoloration est immédiate; nous avons retrouvé un peu de produit non attaqué. Le bioxyde de manganèse a été épuisé trois fois à l'eau bouillante; la solution aqueuse a été concentrée et additionnée d'acide sulfurique; nous avons alors observé un dégagement de gaz carbonique et une précipitation immédiate d'acide benzoïque F: 120° (0,8 gr.). Nous l'avons caractérisé par sublimation et épreuve de mélange avec l'acide pur F: 121°.

Après concentration dans le vide des eaux acidifiées, nous les avons épuisées à plusieurs reprises avec de l'éther. Des solutions éthérées nous avons extrait 0,1 gr. d'acide benzoïque, soit 0,9 gr. au total. Pour 2 gr. de cétone, la quantité théorique d'acide à obtenir est 1,2 gr.

(8) *Remarque.* — Dans l'action du brome sur la benzylidèncyclohexanone, WALLACH (Ber.⁵⁰, p. 2082, 1926) a observé également un dégagement d'acide bromhydrique et au lieu d'obtenir le corps attendu $C_{13}H_{14}OBr_2$, il a isolé le produit $C_{13}H_{14}Br_3$.

(9) BOUVEAULT, C.-R., 138, p. 1106. (1904).

L'évaporation de ces solutions éthérées a laissé une huile ne cristallisant pas; nous avons pensé qu'elle contenait l'acide α -méthyladipique F: 60°. Auparavant, nous avons essayé d'y caractériser l'acide γ -acétobutyrique par sa semi-carbazone F: 170-171°, mais le résultat a été négatif; cet acide ne s'est donc pas fait, car sa semi-carbazone se forme très facilement (10). Nous avons cherché alors l'acide α -méthyladipique.

BOUVEAULT (11) recommandant le dianilide pour caractériser ce corps, nous avons préparé l'acide α -méthyladipique et son dianilide.

Préparation de l'acide α -méthyladipique. — Il a été préparé par saponification de l' α -méthyladipate d'éthyle. 15 gr. de ce corps (1 mol.) ont été chauffés pendant 5 heures au reflux avec 8,3 gr. de soude (3 mol.) dans un mélange de 75 cc. d'alcool et de 25 cc. d'eau. Le liquide trouble et jaunâtre obtenu a été repris par l'eau (250 cc. environ) et épuisé à l'éther, puis lavé à l'acide sulfurique à 10 %. L'extrait à l'éther, concentré n'a pas laissé de produits neutres. Les eaux ont été acidifiées et épuisées à l'éther; ce dernier a été séché. L'évaporation du solvant a laissé un liquide très visqueux pesant 10,5 gr. Finalement, il est apparu des cristaux F: 58-60° après recristallisation dans l'éther de pétrole et pesant 4,3 gr.

Préparation du dianilide. — Nous avons utilisé le mode opératoire donné par MM. BOUVEAULT et LOCQUIN (12) 4,2 gr. d'acide (1 mol.) sont chauffés avec 9,7 gr. d'aniline (4 mol.). Après 6 heures de chauffage et refroidissement, il y a prise en masse. Le précipité lavé à l'éther froid fournit 3,5 gr. de dianilide F: 174-176°.

Caractérisation de l'acide- α 'méthyladipique dans le produit d'oxydation de la combinaison benzyldénique solide F. 62°

L'huile ne cristallisant pas, amorcée avec un germe d'acide a développé lentement une cristallisation; le produit a été ensuite mis à réagir avec l'aniline de la même façon que précédemment, ce qui a permis d'isoler 0,2 gr. de dianilide F: 175°.

(10) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 331, p. 324 (1904).

(11) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Ch.*, 3, p. 450 (1908).

(12) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Ch.*, 3, p. 413 (1908).

2° Combinaison benzylidénique liquide

Nous avons soumis 2 gr. de cétone à une oxydation, en tous points comparable à celle réalisée sur la combinaison benzylidénique solide.

2 gr. de cétone ont été oxydés par 6,2 gr. de permanganate de potassium dissous dans 413 cc. d'acétone. (Solution à 1,5 %). La décoloration est moins rapide que dans le cas de la cétone solide et dure environ deux heures.

Par acidification par l'acide sulfurique, il y a eu dégagement de gaz carbonique qui a semblé plus abondant qu'avec la cétone isomère. Par contre, il n'a pas précipité d'acide benzoïque; mais la reprise à l'éther a laissé déposer 0,3 gr. de cristaux qui ont fourni 0,12 gr. de cristaux blancs F: 116°, se sublimant facilement et dont le mélange avec l'acide benzoïque a fondu à 117°.

Nous avons également recherché l'acide γ -acéto-butyrique par sa semicarbazone, après avoir épuisé les eaux concentrées, par 300 cc. d'éther; nous avons aperçu quelques cristaux, mais en quantité si petite qu'il a été impossible de prendre un point de fusion.

L'essai d'obtention du dianilide a été également négatif. En admettant que les rapports entre les quantités d'acide benzoïque et d'acide α -méthyladipique soient les mêmes dans les deux cas, nous aurions dû obtenir 0,03 gr. de dianilide.

Cette très faible quantité expliquerait que nous n'ayons pas pu isoler le dianilide si toutefois il s'était formé. Nous avons répété l'oxydation sur 5 gr. de cétone liquide, et nous avons obtenu des résultats identiques. Il semble donc que la benzylidénique liquide soit plus résistante à l'oxydation que son isomère, et ce soit scindée en produits ultimes de décomposition.

§ 7. Action du bromure de phénylmagnésium

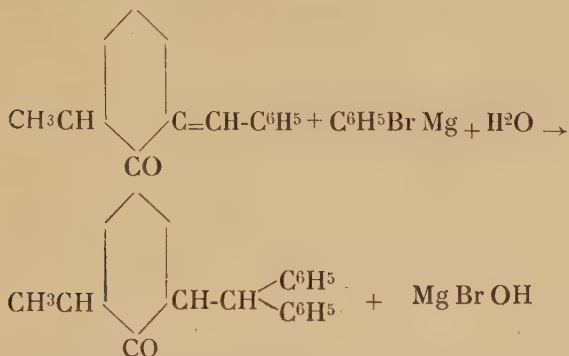
Nous avons comparé l'action du bromure de phénylmagnésium sur les deux combinaisons benzylidéniques isomères. Des réactions semblables ont été effectuées par KOHLER (13) et MANOLESCO (14) sur des cétones non saturées.

13) KOHLER, *Am. Chem. J.*, 37, p. 370 et 38, p. 512. (1906).

(14) MANOLESCO, *C.-R.*, 172, p. 1360 (1921).

I. — Benzylidène- α -méthylcyclohexanone solide

D'accord avec ces auteurs, nous avons observé une addition sur la chaîne latérale non saturée.



Il a été obtenu des résultats légèrement différents suivant les quantités de réactif utilisées. (15).

a) Quantité théorique de bromure de phénylmagnésium

12 gr. de bromure de phényle et 1,8 gr. de magnésium sont dissous dans 150 cc. d'éther anhydre. On laisse tomber goutte à goutte dans cette solution, celle de 15 gr. de combinaison benzylidénique dans 30 cc. d'éther. Il se produit une légère coloration brune, et l'on parait la réaction en chauffant encore 2 heures. Le produit formé est décomposé par la glace acétique, épuisé à l'éther et séché sur sulfate de sodium.

Par évaporation du solvant, il se dépose des cristaux blancs fondant de 130 à 136°; il en a été obtenu 3,5 gr. (Rdt. 18 %) (à côté d'un produit visqueux). Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, ce corps fond à 140-141°.

Analyses :

	I	II
Substance :	0,1688	0,1583
C O ₂ :	0,5268	0,4914
H ₂ O :	0,1180	0,1138
Trouvé : C %	85,15	84,65
H %	7,77	7,98
Calculé pour C ₂₀ H ₂₂ O	C % : 86,33 H % : 7,91	

(15) Remarque. — Dans la préparation du magnésien, nous avons suivi le mode opératoire indiqué par M. Courtot et ainsi nous n'avons pas éprouvé de difficultés pour cette réaction. (*Le magnésium en Chimie Organique*, p. 20).

Il y a donc un déficit en carbone de 1,4 % environ.

Une analyse refaite sur un nouvel échantillon a donné :

Substance: 0,158;	CO ₂ : 0,5079.	H ₂ O : 0,1071.
Trouvé:	C % : 86,01.	H % : 7,50.

b) *Excès de 25 % de bromure de phénylmagnésium*

Nous avons opéré également sur 15 gr. de combinaison benzylidénique dans les mêmes conditions que précédemment. Il a été obtenu 6,5 gr. de produit cristallisé (Rdt. 30 %) dont 1,5 gr. fondant à 137-140° qui s'est révélé identique au corps précédemment isolé. Le reste est constitué par une portion F: 95-103° dont nous n'avons pu remonter le point de fusion et dont l'analyse a donné les résultats suivants:

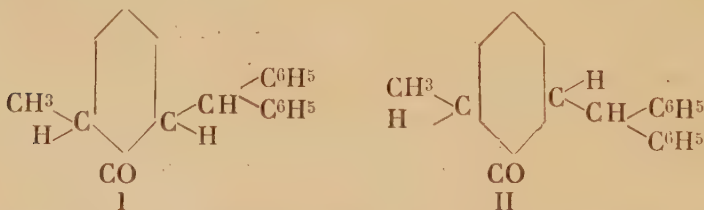
Matière: 0,1702

Trouvé: H₂O=0,1229. H %=8,02. CO₂=0,5396. C %=86,44.

Théorie pour C₂₀ H₂₂ O.H %=7,91. C %=86,33.

Essais de condensation de ces dérivés avec l'aldéhyde benzoïque

Nous avons pensé différencier ces deux corps par action de l'aldéhyde benzoïque, l'un d'eux devant donner plus facilement que l'autre une combinaison tétrahydropyronique, comme il résulte des formules que l'on peut leur appliquer :



Le corps cis de formule I doit permettre une condensation plus facile que le corps trans de formule II.

a) *Sur le corps F: 140-141°.* — 0,5 gr. de cette substance sont dissous dans 8 gr. d'aldéhyde (quantité nécessaire pour permettre la dissolution à -15°) et la solution est saturée d'acide chlorhydrique sec à -15°; elle est alors verdâtre. Après trois jours de contact, elle a été neutralisée par le carbonate de sodium et l'aldéhyde entraînée à la vapeur. Il est resté un solide jaune (0,7) qui, par dissolution dans l'alcool chaud, a laissé déposer par refroidissement un corps blanc F: 135-150°, dont le mélange avec la matière première a fondu à 115-130°. Les dépôts suivants ont fondu respectivement à 156-160° et 112-120°.

b) *Sur le corps F: 95-103°*. — Nous avons opéré dans les mêmes conditions que précédemment, et avons obtenu parallèlement 3 corps fondant à 135-140°, 157-160° et 115-120° qui se sont révélés identiques aux précédents à l'épreuve du mélange.

Après plusieurs recrystallisations dans l'alcool nous sommes parvenu aux points 155-156° et 148-153° pour les deux premiers. Ces corps sont très solubles dans le benzène, en ressortent fondant à 166-167°, leur mélange à 144-150°.

En opérant sur des quantités plus considérables de corps F: 95-102°, il a été isolé une portion basse F: 100-110° qui, par recrystallisation dans l'alcool, a fourni une partie visqueuse, puis des cristaux F: 103-109° dont il n'a pas été possible de remonter le point de fusion.

Il a donc été obtenu trois corps différents:

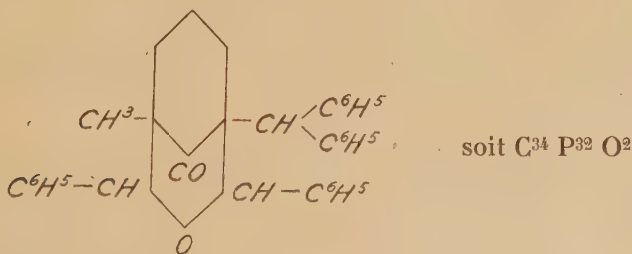
1. F: 166-167° très peu soluble dans l'alcool.
2. F: 166-167° plus soluble dans l'alcool.
3. F: 103-109° assez soluble dans l'alcool.

Afin de nous rendre compte si ce troisième corps n'était pas un mélange à point fixe des deux autres, nous avons construit la courbe des points de fusion des mélanges des deux premiers; elle est résumée dans le tableau suivant:

Mélange à 75 % du 1 ^{er}	F: 146-156°
Mélange à 50 % du 1 ^{er}	F: 144-150°
Mélange à 25 % du 1 ^{er}	F: 145-156°

Nous sommes donc loin du point de fusion 103-109° du dernier corps, qui doit être différent des deux autres.

Analyses. — S'il s'est fait une combinaison tétrahydropyronique, elle doit correspondre à la formule :



où le chlore est très solidement fixé au reste benzaldéhyde. Il semble cependant que pour notre cas, ce soit l'hydrogène du carbone triphénylméthanique qui ait permis la substitution, à cause de la grande mobilité d'un tel hydrogène ; il y aurait trois corps répondant à la formule $C_{27} H_{27} OCl$.

Remarque. — Dans un essai de condensation du corps F: 95-100° avec le benzaldéhyde, nous avons trouvé 0 gr. 5 d'un corps F: 250-252° très peu soluble dans l'alcool, très soluble dans le benzène et exempt de chlore. L'analyse a révélé qu'il avait la composition d'une combinaison tétrahydropyronique: $C_{34} H_{32} O_2$.

Analyse:

Substance : 0,1527 ; CO_2 : 0,4831 ; H_2O : 0,0943 ;

Trouvé : C % 86,27 ; H % : 6,86 ;

Calculé pour : $C_{34} H_{32} O_2$: C % 86,44 ; H % : 6,67.

Nous n'avons trouvé ce corps qu'une fois, quoique toutes les condensations aient été effectuées dans des conditions identiques.

Il nous est difficile, vu la non constance des réactions précédentes, de conclure aux formules des deux corps F: 140-141° et F: 95-100°.

II. — Action du bromure de phénylmagnésium sur la combinaison benzyldénique liquide

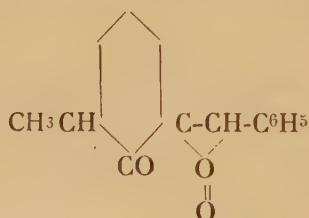
Nous avons opéré dans des conditions semblables à celles utilisées pour l'isomère solide. 14 gr. (1 mol.) de combinaison benzyldénique liquide sont ajoutés goutte à goutte à 150 cc. d'une solution étherée de bromure de phénylmagnésium (1 mol. 1/4). Après le traitement habituel il a été obtenu 16 gr. d'un liquide rouge huileux ne cristallisant pas. Sur une portion nous avons tenté l'action de la semi-carbazide, mais sans résultat. Le reste s'est pris en une masse pâteuse à odeur de bromure de phényle, d'où il a été impossible de sortir le moindre cristal. Nous n'avons pas insisté dans cette voie; ici, comme dans beaucoup de réactions étudiées, la cétone liquide réagit plus difficilement.

§ VIII. — Altération des 2 combinaisons benzyldéniques à l'air

La combinaison benzyldénique solide exposée à l'air a subi une altération profonde, ainsi que l'ont montré MM. CORNUBERT et ROBINET (17): elle a fixé deux atomes d'oxygène et le corps formé cor-

(17) R. CORNUBERT et ROBINET, *Bull. Soc. Ch.*, 53, p. 213 (1933).

respond peut-être à un peroxyde analogue a ceux isolés par KOHLER dans l'action des magnésiens sur les benzylidéniques.



Un échantillon de cétone liquide exposé à l'air pendant deux ans et analysé après ce temps n'a pas subi d'altération sensible, ainsi que l'ont révélé les analyses suivantes :

	I	II
Substance :	0,1494	0,1616
CO ₂ :	0,4476	0,4834
H ₂ O :	0,1131	0,1179
Trouvé : C %	82,31	81,58
H %	8,41	8,10
Calculé pour C ₁₄ H ₁₆ O : C % 84, H % : 8.		
Calculé pour C ₁₄ H ₁₆ O ₃ : C % : 72,41 ; H % 6,89.		

DEUXIEME PARTIE

BENZYLIDÈNE - α - MÉTHYLCYCLOPENTANONES ISOMÈRES

I. — Préparation d'une deuxième benzylidène- α -méthylcyclopentanone isomère de celle déjà connue.

II. — Essais en vue de l'obtention de la combinaison benzylidénique de SPERANSKI.

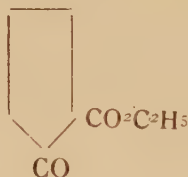
Préparation de l' α -méthylcyclopentanone

Pour préparer l' α -méthylcyclopentanone, nous avons utilisé le mode opératoire indiqué par MM. CORNUBERT et BORREL (1).

a) *Acide adipique*. — Nous avons oxydé 2.800 gr. de cyclohexanol par l'acide nitrique bouillant et obtenu 2.200 gr. d'acide adipique pur. (Rdt. 53 %.)

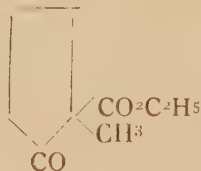
b) *Adipate d'éthyle*. — Nous avons opéré sur 150 gr. à chaque fois et isolé 2.500 gr. d'adipate d'éthyle E/ 20 mm.: 137-138°, soit un rendement de 80 % environ.

c) *Ether de Dieckmann*.



Nous avons cyclisé l'adipate d'éthyle au moyen du sodium en opérant sur 200 gr. de matière à chaque fois. A partir de 2.500 gr. d'adipate, il a été préparé 1.550 d'éther de DIECKMANN. (Rdt. 77 %.)

d) *Ether de Dieckmann méthylé*.



Dans cette opération nous avons eu des rendements inférieurs de 25 % environ à ceux attendus (95 %), tandis que la quantité de produit de coupure (α -méthyladipate d'éthyle) a grandement augmenté.

(1) R. CORNUBERT et C. BORREL, *Bull. Soc. Ch.*, 47, p. 301 (1930).

Ayant suivi rigoureusement le mode opératoire de MM. CORNUBERT et BORREL, nous avons pensé que l'iodure de méthyle employé devait en être la cause. Le fractionnement de cet iodure a laissé un résidu de 10 %, distillant au-dessus de 44°. L'emploi des 90 % restants a permis d'atteindre un rendement de 80 % au lieu de 95 %. (Nous avons su ensuite que l'iodure de méthyle utilisé provenait de récupérations industrielles.) Le produit méthylé a passé à 108-109° sous 17 mm. ($n_D^{19} = 1,4458$), alors que le produit de coupure (α -méthyladipate d'éthyle) a distillé à 136° sous 20 mm. ($n_D^{19} = 1,4290$). Les impuretés de l'iodure de méthyle peuvent donc avoir une influence sur cette réaction.

e) α -méthylcyclopentanone. — On l'obtient par saponification, par l'acide chlorhydrique de l'éther de DIECKMANN méthylé. Ici nous avons fait quelques essais systématiques portant sur la durée de chauffage, en opérant sur 30 gr. de produit méthylé et en utilisant 60 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 120 cc. d'eau. Nous avons obtenu les résultats suivants:

CHAUFFAGE	RENDEMENT
1 H. —	64 %
2 H. —	81 %
3 H. 1/2 —	76 %
7 H. 1/2 —	76 %

Il apparaît donc que deux heures de chauffage suffisent pour avoir un bon rendement. Or, avec les quantités de matière utilisées, VAN RYSELBERGE (2) annonce un rendement de 90 % en chauffant pendant 7 h. 30.

CHAPITRE DEUXIÈME

§ I. — Condensation de l' α -méthylcyclopentanone avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique

Cette condensation a été réalisée par MM. CORNUBERT et BORREL (3); nous avons opéré sur des quantités moindres, 15 gr. au lieu de 25, et de ce fait le rendement s'est trouvé amélioré.

(2) VAN RYSELBERGE, *Bull. Soc. Ch. Belge*, 35, p. 310 (1926).

(3) R. CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Ch.*, 47, p. 301 (1930).

15 gr. de cétone (1 mol.) sont mélangés à 16 gr. 2 d'aldéhyde (1 mol.); après saturation par l'acide chlorhydrique sec à -15° , le mélange devient noir et visqueux. Après seize heures de contact à basse température (0° environ) il a été traité à la façon habituelle. Dans un deuxième essai, nous avons porté la durée de contact à vingt-quatre heures. Le fractionnement des opérations a fourni les nombres suivants:

		16 H.	24 H.
750 mm.	x - 135 ^a	3 gr.	7 gr.
20 mm.	60 - 110 ^a	0,6 gr.	1 gr.
	165 - 175 ^o	5,3	6
	175 - 255 ^o	5,3	6,4
	Résidu :	7	4

L'essai à vingt-quatre heures est donc plus avantageux; par suite, c'est ainsi que nous avons préparé la benzylidénique dont nous avons eu besoin. La redistillation des fractions 165-175^o des deux opérations a donné des liquides huileux passant à 165-166^o sous 20 mm. (8 gr. 5). Quatre opérations effectuées sur 15 gr. de cétone, dans les mêmes conditions, ont fait isoler 20 gr. de liquide passant à 164-166^o sous 18 mm. De la portion supérieure (175-255^o) nous avons extrait la combinaison tétrahydropyronique d' α -méthylcyclopentanone F: 124^o. Nous n'avons donc pas retrouvé la tétrahydropyronique F: 105^o isolée tout d'abord par MM. CORNUBERT et BORREL.

§ II. — Isolement d'une nouvelle benzylidène α -méthylcyclopentanone

Nous retrouvons donc ainsi le liquide isolé par MM. CORNUBERT et BORREL. Comme ces auteurs, nous en avons préparé la semi-carbazonne. (Nous rappelons qu'ils ont ainsi obtenu une semi-carbazonne F: 181^o présentant une teneur en azote identique à celle de la semi-carbazonne F: 205^o provenant de la benzylidène- α -méthylcyclopentanone F: 57^o). Les quantités théoriques de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium sont dissoutes dans l'eau; dans le même volume d'alcool on dissout la cétone. Par mélange, il se dépose une huile; afin de rendre homogène il est nécessaire d'ajouter un volume d'alcool égal à celui déjà introduit. Il se dépose rapidement un précipité de semi-carbazonne; nous avons effectué plusieurs essorages successifs; les produits isolés ont présenté les points de fusion: 175-186^o (dépôt très faible), 160-165^o et 130-145^o. Nous avons fait recristalli-

ser ces diverses portions dans l'alcool, dans lequel cette semi-carbazone est peu soluble. Après plusieurs cristallisations laborieuses nous sommes arrivé à un produit fondant à 182-183° à côté de la semi-carbazone F: 181° isolée et analysée par MM. CORNUBERT et BORREL; le mélange de ces deux corps a fondu à 181°.

Il a été obtenu 3 gr. 9 de semi-carbazone F: 181° à côté de 2 gr. de semi-carbazone F: 140-158°.

Hydrolyse de la semi-carbazone F: 181°

3 gr. 9 de semi-carbazone, additionnés de 30 cc. d'acide sulfurique à 10 % sont chauffés au reflux; en dix minutes, l'hydrolyse est complète. La cétone formée, neutralisée et reprise à l'éther est séchée; l'éther est chassé et le résidu est abandonné dans le vide, car la faible quantité de matière à attendre ne permet pas une distillation. Nous avons recueilli 2 gr. 5 de liquide, la quantité théorique étant 2 gr. 7 pour une combinaison benzyldénique. Cette dernière s'est présentée sous la forme d'un liquide huileux jaune dans lequel nous avons observé quelques cristaux que nous avons éliminés par décantation. Il est plus que probable que cette cétone liquide contenait une petite quantité de ces cristaux en dissolution. D'après l'analyse, il est vraisemblable que ces cristaux étaient constitués par la benzyldène- α -méthylcyclopentanone F: 57° décrite par MM. CORNUBERT et BORREL (4).

L'analyse de cette cétone liquide a donné les résultats suivants:

Substance :	0,1691	CO ₂ : 0,5160	H ₂ O : 0,1156
Trouvé :		C % : 83,24	H % : 7,6
Calculé pour C ₁₃ H ₄ O		C % : 83,86	H % : 7,52

Il s'agit donc bien d'une combinaison benzyldénique d' α -méthylcyclopentanone. Le léger déficit en carbone est peut-être dû au fait que nous n'avons pas pu distiller, et correspond probablement à l'existence d'une trace d'éther dans le corps analysé.

Nous nous sommes assuré, en transformant la cétone d'hydrolysé en semi-carbazone, que l'hydrolyse n'avait pas provoqué de transposition.

0 gr. 6 de cétone d'hydrolyse ont été dissous dans 13 cc. d'alcool et additionnés de 0 gr. 4 de chlorhydrate de semi-carbazide et de 0 gr. 3 d'acétate de sodium dissous dans 5 cc. d'eau. Un premier dépôt (0,06) a fondu à 182-190°, un deuxième (0,4) à 180-181° et un troisième (0,08) à 138-150°. Après deux recristallisations, nous avons

(4) R. CORNUBERT et BORREL, *Loc. cit.*

retrouvé le point de fusion de la semicarbazone initiale F: 181°, restant constant à l'épreuve du mélange avec la semicarbazone isolée par MM. CORNUBERT et BORREL. La portion fondant à 182-190° (en se décomposant), n'a pu être purifiée en raison de sa faible quantité, mais le mélange avec la semi-carbazone F: 181° a fondu à 181°. Le rendement en semi-carbazone est de 75 % environ. On peut se demander si l'hydrolyse n'aurait pas provoqué une faible transposition en la combinaison benzylidénique F: 57° dont la semi-carbazone fond à 205°.

**Le produit d'hydrolyse
est bien une benzylidène- α -méthylcyclopentanone**

Si le produit d'hydrolyse avait cette constitution, il y avait toutes chances pour que son hydrogénation catalytique donne l' α -méthyl- α' -benzylcyclopentanone déjà obtenue par l'hydrogénation catalytique de la benzylidène- α -méthylcyclopentanone F: 57°.

L'hydrogénation a été effectuée par un noir de platine sur 1 gr. de cétone liquide dissous dans 60 cc. d'éther. La quantité d'hydrogène à fixer était de 125 cc.; l'hydrogénation a été complète en 55 secondes. Après séparation du catalyseur et évaporation du solvant, il est resté 1 gr. d'un corps jaunâtre. Pour y caractériser l' α -méthyl- α' -benzylcyclopentanone, nous avons condensé ce dernier (1 mol.) avec deux molécules d'aldéhyde benzoïque, par l'acide chlorhydrique sec à -15°. Après saturation, le mélange était rouge violacé et visqueux; il s'est pris en une masse noire après trois heures de contact. Le solide, après broyage avec une solution saturée de carbonate de sodium, a été lavé à l'alcool froid. On a obtenu ainsi 1 gr. 3 d'un corps fondant à 155°, qui s'est révélé identique à l'épreuve de mélange avec la tétrahydropyronique d' α -méthyl- α' -benzylcyclopentanone F: 156°, isolée et analysée par MM. CORNUBERT et BORREL; le mélange a fondu à 156°. Rendement: 66 %.

Nous sommes donc en présence d'une deuxième benzylidène- α -méthylcyclopentanone.

**§ III. — Transposition
de la benzylidène- α -méthylcyclopentanone F: 57°
en son isomère liquide**

1° *Transposition par l'acide chlorhydrique.* — La combinaison benzylidénique F: 57° a été préparée en condensant l' α -méthylcyclopentanone avec le benzaldéhyde par le méthylate de sodium (5); nous

(5) R. CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Ch.*, 45, p. 1148 (1929).

avons déterminé le point d'ébullition du corps pur et avons trouvé 181-181°, 5 sous 19 mm., soit 15° au-dessus de son isomère liquide. Ayant réalisé la transposition avec la benzylidène- α -méthylcyclohexanone F:62°, nous l'avons essayée avec l' α -méthylcyclopentanone F:57° en opérant de la même manière.

1 gr. de combinaison benzylidénique F: 57° a été dissous dans 11 cc. de cyclohexanol et saturé d'acide chlorhydrique sec en refroidissant par de l'eau. Après une nuit de contact, le produit a été traité à la façon habituelle; après avoir chassé le cyclohexanol, le résidu a été dissous dans l'alcool et additionné d'une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Il a été obtenu ainsi un dépôt pâteux (0 gr. 6) qui, recristallisé, a fondu à 176-178° et dont le mélange avec la semicarbazone F: 181° (provenant de la cétone liquide) a fondu à 179°.

2° *Transposition par la chaleur.* — Nous rappellerons que par distillation de la dibenzylidénecyclopentanone F: 190°, M. CORNUBERT (6) a obtenu une dibenzylidénecyclopentanone F: 131°. Par analogie, nous avons appliqué ce procédé à la combinaison benzylidénique F: 57°; mais la distillation avec préchauffage d'une demi-heure nous a laissé ce produit intact. Nous avons pensé que la température de distillation 175°/12 mm. était insuffisante (la dibenzylidénecyclopentanone distille à 280°/12 mm.); aussi avons-nous soumis le corps précédant à un chauffage de trois heures en tube scellé à 280°. Il a été obtenu un liquide jaune assez fluide qui s'est refusé à cristalliser et dans lequel nous avons retrouvé, par sa semi-carbazone, environ 25 % de combinaison benzylidénique F: 57°, alors que le reste était constitué par l'isomère liquide (décelé également par sa semi-carbazone).

Nous avons essayé de la rendre totale en chauffant 1 gr. 5 de benzylidénique F: 57° pendant six heures à 280°; l'huile récupérée était plus brune que précédemment et a donné, par traitement à la semicarbazide, des dépôts fondant à 145-150°, qui ont finalement fondu à 178°, de même que le mélange avec la semi-carbazone F: 183° provenant de l'isomère liquide; il ne reste donc alors plus trace de benzylidénique F: 57°.

Vitesse de formation des semicarbazones F: 181 et 205°

Pour montrer que les transpositions précédentes étaient complètes, nous avons établi que la semi-carbazone F: 205° se forme plus vite

(6) R. CORNUBERT, *Comptes Rendus*, 190, p. 440 (1930).

que l'autre; à cet effet nous avons fait agir le chlorhydrate de semi-carbazide sur un mélange à 50 % de la cétone F: 57° et de son isomère liquide en utilisant que la quantité de réactif nécessaire pour la moitié du mélange. 1 gr. de cétone F: 57° et 1 gr. de cétone liquide sont dissous dans l'alcool et additionnés de 0 gr. 6 de chlorhydrate de semi-carbazide (soit pour 1 gr. de cétone) et de 0 gr. 45 d'acétate de sodium dissous dans l'eau. Au bout de vingt-quatre heures il a été recueilli un premier dépôt (1 gr. 2) fondant à 185-189° qui, recristallisé, a fondu à 203° et s'est montré identique à l'épreuve de mélange, à la semi-carbazone F: 205°.

A la solution hydroalcoolique restante nous avons ajouté 0 gr. 6 de chlorhydrate de semi-carbazide et 0 gr. 45 d'acétate de sodium dissous dans l'eau. Il s'est formé très lentement (trois jours) un précipité (0 gr. 7) fondant à 125-143° et qui, par recristallisation, a fondu à 178-180° et dont le mélange avec la semi-carbazone F: 181° ne donne pas d'abaissement du point de fusion. Ces deux semi-carbazones présentent des solubilités assez différentes dans l'alcool: celle fondant à 205° y est beaucoup moins soluble que l'autre.

Remarque. — Altération de la combinaison benzyldénique F: 57° avec le temps. — Après deux mois d'exposition à l'air, ce corps a bruni et s'est ramolli, il a fondu à 29-30° (point de fusion pris sur un bain de mercure). Nous avons fait l'analyse de ce produit six mois après; elle a donné les résultats suivants:

	MATIÈRE	H ₂ O	CO ₂	H %	C %
I	0,1742	0,0948	0,4643	6,04	72,69
II	0,1652	0,0892	0,4331	6,00	71,49
		Théorie pour C ₁₃ H ₁₄ O :		7,52	83,86
			C ₁₃ H ₁₄ O ₃ :	6,42	71,56

Ce corps représente probablement un produit d'oxydation analogue aux peroxydes isolés par KOHLER (7) et MANOLESCO (8) dans l'action des magnésiens sur les benzyldéniques.

Le produit s'était surtout oxydé en surface, et n'était pas d'une homogénéité parfaite; c'est là sans doute la raison de la variation de la teneur en carbone dans les deux analyses.

(7) KOHLER, *Am. Ch. J.*, 36, p. 177 (1906).

(8) MANOLESCO, *Comptes Rendus*, 172, p. 1360 (1921).

CHAPITRE TROISIÈME

**Essais en vue de la reproduction d'une troisième
benzylidène- α -méthylcyclopentanone**

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, il ne doit exister que deux benzylidène- α -méthylcyclopentanones racémiques stéréoisomères qui peuvent être les corps que nous venons d'étudier. Cependant, SPERANSKI (9) annonce avoir obtenu une benzylidène- α -méthylcyclopentanone F: 124° dont il donne une analyse non critiquable. Nous avons par suite essayé de reproduire ce corps; pareille tentative avait déjà été faite par MM. CORNUBERT et MAUREL (10).

L' α -méthylcyclopentanone utilisée à cet effet a été préparée de deux façons différentes: 1° par saponification de l'éther de DIECKMANN méthylé; 2° à partir d'acide α -méthyladipique obtenu par saponification de son éther diéthylique. De plus, nous avons cherché à isoler l'acide α -méthyladipique suivant la méthode de PERKIN (11) [procédé utilisé par SPERANSKI].

**§ I. — Essais avec l' α -méthylcyclopentanone
obtenue par saponification de l'éther de Dieckmann méthylé**

Nous donnerons une fois pour toutes le mode opératoire utilisé par SPERANSKI; 1 gr. d' α -méthylcyclopentanone est mélangé à 2 gr. de benzaldéhyde, et à ce mélange on ajoute une solution d'éthylate de sodium en refroidissant par l'eau glacée (0 gr. 25 de sodium dans 6 gr. d'alcool). Le produit, abandonné à lui-même, se prend peu à peu, mais incomplètement, en une masse pâteuse et jaunâtre; au bout de deux heures de contact, le produit obtenu est repris par l'eau et épuisé à l'éther. Pour éliminer l'excès d'aldéhyde, la solution est versée dans un cristalliseur et abandonnée pendant une dizaine de jours, jusqu'à disparition de l'odeur d'aldéhyde. Le produit ainsi obtenu est redissous dans l'éther, lavé à la soude diluée et à l'eau et séché sur sulfate de sodium. L'éther est chassé en partie au bain-marie; le résidu est additionné d'éther de pétrole en quantité juste suffisante pour

(9) SPERANSKI, *J. Russe Ph. Ch.*, 34, p. 10.

(10) MAUREL, Thèse, Nancy, 1932, p. 100.

(11) PERKIN, *Chem. Soc.*, 47, p. 808 (1885) et 67, p. 112 (1895).

éviter la précipitation, sort jusqu'à l'apparition d'un très léger trouble, que l'on fait disparaître par quelques gouttes d'éther.

Du fait d'une erreur dans une première traduction, erreur portant sur le mode d'addition de l'éther de pétrole, nous n'avons obtenu tout d'abord que des produits visqueux; nous ajoutions l'éther de pétrole massivement en refroidissant à -15° . Devant l'insuccès éprouvé par MM. CORNUBERT et MAUREL avec ces conditions opératoires (ces auteurs ont isolé la combinaison benzyldénique F: 57° par distillation de l'ensemble des liquides visqueux), nous avons effectué des essais systématiques en faisant varier l'alcool, la température, la durée de contact et la concentration en sodium.

a) Dans une première série de trois essais à l'alcool éthylique aux concentrations respectives de 0 gr. 12, 0 gr. 25, 0 gr. 50 de sodium dans 6 gr. d'alcool, nous avons tenté un entraînement à la vapeur dans le vide (ceci pour ne pas élever la température et éviter des transpositions possibles), pour éliminer le reste de benzaldéhyde; auparavant, nous avions vainement essayé d'isoler des cristaux. Les trois produits ont été joints dans un tube à essais, afin de permettre un bon brassage par la vapeur d'eau arrivant vers 30° . La partie entraînée renfermait tout le benzaldéhyde et sur le reste, nous avons fait agir la semi-carbazide. Les dépôts successifs ont fondu aux environs de 100° et après plusieurs recristallisations, à $198-200^{\circ}$; le mélange avec la semi-carbazone F: 205° , de la combinaison benzyldénique 57° , a fondu à 203° ; nous retrouvons donc le résultat de MM. CORNUBERT et MAUREL.

b) Nous résumons dans le tableau suivant toute une série d'essais effectués suivant le mode opératoire de SPERANSKI, erroné quant à l'addition de l'éther de pétrole, et où la durée de contact a été de deux heures, les autres conditions ayant varié. Le produit formé y a toujours été caractérisé par sa semi-carbazone, car il n'a pas pu être obtenu directement de cristaux.

TABLEAU I

SEMI-CARBAZONES BRUTES									
Température	A. méthylique	A. éthylque	1 ^{er} Dépôt		2 ^e Dépôt		3 ^e Dépôt		
			Poids	Fusion	Poids	Fusion	Poids	Fusion	
-15°	0 gr. 12		0,7	198-202°	0,1	175-182°	0,5	80-210°	
	0 gr. 25		0,9	140-155°	0,2	138-161°		nul	
	0 gr. 50		0,5	135-170°	0,2	135-170°	0,4	résineux	
		0 gr. 12	0,5	150-178°	0,2	141-169°	0,3	résineux	
		0 gr. 50	0,4	175-190°	0,8	134-175°		nul	
		0 gr. 25	0,6	150-175°	0,4	100-135°		nul	
0°	0 gr. 12		0,4	135-170°	0,1	135-170°	0,5	110-139°	
	0 gr. 25		0,2	175-185°	1,1	76-11°		nul	
	0 gr. 50		0,15	110-125°	0,5	140-160°	0,9	95-135°	
		0 gr. 12	0,3	145-180°	0,6	140-165°		résineux	
		0 gr. 25	0,4	90-125°	0,5	145-173°	0,5	120-150°	
		0 gr. 50	0,2	150-180°	0,7	138-163°		nul	

Les portions basses de ces semi-carbazones ont été jointes après épreuve de mélange, et soumises à une recristallisation dans l'alcool, ce qui a permis d'atteindre pour l'ensemble le point de fusion 180-195° qui a pu être remonté ensuite à 200-205°. Cette semi-carbazone s'est révélée identique à celle de la benzylidène- α -méthylcyclopentanone solide, fondant à 205°. Les diverses condensations ont donc donné la même combinaison benzylidénique F: 57° et ceci en quantités sensiblement égales.

c) Dans les essais qui vont suivre, nous avons quelque peu modifié la façon d'opérer la précipitation par l'éther de pétrole; en procédant suivant le véritable mode opératoire de SPERANSKI: à la solution éthérée de benzylidénique on ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à formation d'un léger trouble que l'on dissipe par quelques gouttes d'éther et le mélange est abandonné à lui-même. Au bout de quelques heures, se déposent des cristaux blancs en quantité variable selon les essais.

Nous avons opéré dans l'alcool méthylique (0,25 gr. de sodium dans 6 gr. d'alcool) d'abord en laissant revenir la température vers 0° lors de la condensation, puis en la maintenant à -18° pendant les deux heures de contact. Nous avons ainsi obtenu un corps cristallisé qui s'est révélé être une oxybenzylméthylcyclopentanone et un liquide (combinaison benzylidénique) qui a été caractérisé à l'état de semi-carbazone. Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats observés sur 4 essais effectués dans les conditions précédentes.

TABLEAU II

	Oxybenzylm.		Semicarbaz.		Oxybenzylm.		Semicarbaz.	
	p	F:	p	F:	p	F:	p	F:
I	0,15	145-150°	0,4	172-185°	0,4	159-160°	0,2	185-191°
II	0,1	147-151°	0,5	173-190°	nul		0,4	176-189°
III	0,34	148-151°	0,2	171-183°	0,3	155-160°	0,2	185-191°
IV	0,2	143-148°	0,45	170-182°	nul		0,9	178-189°

Les résultats ne sont pas constants quant au poids de corps cristallisé obtenu; le rendement passe de 0 à 20 % d'un essai à l'autre.

Toutes les portions jointes et recristallisées dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole ont permis d'isoler un produit F: 160-161° auquel l'analyse assigne la constitution d'une oxybenzylméthylcyclopentanone.

Analyse.

Matière: 0,1575	CO ₂ = 0,4433	H ₂ O = 0,1090
Trouvé :	C %: 76,75	H %: 7,69
Théorie : C ₁₃ H ₁₆ O ₂	C % = 76,47	H %: 7,84

d) *Expériences réalisées en faisant varier la concentration en sodium*

Une faible variation de la concentration en soude, (0,1 gr. pour 112 gr. d' α -méthylcyclohexanone) (12), permettant parfois d'obtenir soit le dérivé oxybenzylé, soit la combinaison benzylidénique, nous avons réalisé une série d'expériences systématiques à des teneurs variées en sodium, soit dans l'alcool méthylique, soit dans l'alcool éthylique absolu; dans ce dernier cas, nous n'avons pas dépassé la concentration de 0,3 gr. de sodium dans 6 gr. d'alcool, car au-delà, la dissolution de se fait plus.

TABLEAU III

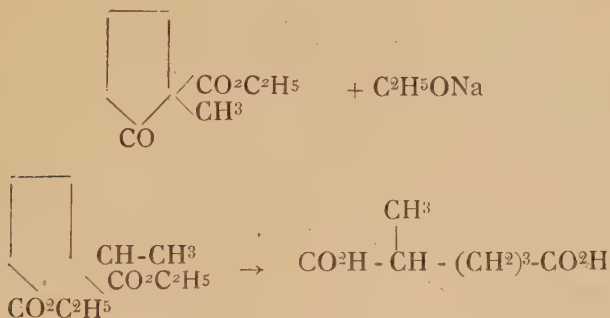
ALCOOL METHYLIQUE ALCOOL ETHYLIQUE ABSOLU

Na.	Oxybenzylm.	Semi-carbazone	oxybenzyl.	Semi-carbazone
0,15 gr.	0,44 gr.	0,07 F: 181-195°	0,15	0,25 F: 197-205°
0,20 gr.	0,48 gr.	0,12 F: 180-191°	nul	0,25 F: 189-197°
0,23 gr.	0,3 gr.	0,25 F: 190-196°	nul	0,4 F: 184-188°
qu. théoriq.				
0,30 gr.	0,1 gr.	0,49 F: 185-198°	nul	0,2 F: 192-190°
0,35 gr.	0,07 gr.	0,42 F: 185-195°		
0,40 gr.	0,07 gr.	0,38 F: 195-200°		

Nous voyons donc que le méthylate de sodium donne pour la même concentration en sodium, une quantité plus grande d'oxybenzylméthylcyclopentanone que l'alcool éthylique. D'autre part, pour le même alcool, la proportion de corps cristallisé diminue à mesure que la quantité de sodium augmente; mais, en aucun cas, nous n'avons trouvé trace de la benzylidène- α -méthylcyclopentanone attendue.

§ 2. — Essais avec une α -Métylcyclopentanone fabriquée à partir d'acide α -méthyladipique

L' α -méthylcyclopentanone utilisée par SPERANSKI pour ses condensations avait été obtenue par cyclisation de l'acide α -méthyladipique, probablement par calcination du sel de calcium. Nous avons par suite préparé cet acide par saponification de l' α -méthyladipate d'éthyle, lui-même obtenu comme produit de coupure dans la méthylation de l'éther de DIECKMANN (13).



a) Saponification de l'éther diéthylique.

Nous avons utilisé le mode opératoire indiqué par BOUVEAULT et LOCQUIN (14).

60 gr. d' α -méthyladipate d'éthyle (1 mol.) sont chauffés pendant cinq heures avec de la soude alcoolique (3 mol. de soude dans 300 cc. d'alcool). La solution est reprise par l'eau et épuisée à l'éther; après séchage sur sulfate de sodium, l'éther est soigneusement chassé, car l'acide y est très soluble. Il a été obtenu 14 gr. d'acide α -méthyladipique F: 57-58°, soit un rendement de 35 %. BOUVEAULT et LOCQUIN

(13) R. CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Ch.* 47, p. 303 (1930).

(14) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Ch.* 3, p. 778 (1908).

indiquent F. 60 , alors que PERKIN (15) donne F: 64°, en remarquant que cet acide est très difficile à obtenir bien cristallisé, car il est très soluble.

b) Cyclisation de l'acide α -méthyladipique.

Elle a été effectuée par l'anhydride acétique selon le mode opératoire indiqué par BLANC (16). 14 gr. d'acide (1 partie) sont chauffés dans un petit ballon surmonté d'une colonne, avec 37 gr. 5 d'anhydride acétique (2,5 parties). Après une demi-heure de chauffage, l'acide acétique formé distille lentement; l'opération dure une heure et demie. On chasse alors l'anhydride restant, dans un vide réduit; il a été retrouvé 11 gr. 8 d'acide acétique et 24 gr. 5 d'anhydride. On accentue alors le chauffage afin que la cétone formée passe progressivement; on règle la flamme sur le dégagement du gaz carbonique. La cétone distille quand la température atteint 230-250° dans le liquide. Il a été ainsi obtenu 4 gr. 5 d' α -méthylcyclopentanone E=135° 137°; rendement 55 %.

c) Essais à l'éthylate et au méthylate de sodium.

Nous avons utilisé 1 gr. de cette nouvelle cétone en reproduisant exactement les conditions de SPERANSKI (0 gr. 25 de sodium dans 6 gr. d'alcool absolu); mais nous n'avons pas observé de formation de cristaux. En faisant agir le chlorhydrate de semi-carbazide sur le produit visqueux obtenu, nous avons isolé une semi-carbazone F: 187-191° identique à celle fondant à 205° issue de la benzyldène- α -méthylcyclopentanone F: 57°.

Pour terminer la comparaison de cette nouvelle cétone, et de celle, nous ayant donné l'oxybenzylméthylcyclopentanone, nous avons essayé une condensation au méthylate de sodium dans les meilleures conditions de formation de ce corps (0 gr. 12 Na. dans 6 gr. d'alcool). Après une heure de contact du mélange à -15°, nous avons observé une prise en masse complète qui a subsisté à la température ordinaire. Le traitement habituel nous a permis d'isoler 1 gr. 2 de cristaux F: 155-158° d'oxybenzylméthylcyclopentanone, soit un rendement de 60 %, qui n'avait jamais été atteint avec l'autre cétone.

Essais de déshydratation de l'oxybenzyl- α -méthylcyclopentanone

La déshydratation de l'oxybenzylméthylcyclopentanone devait fournir une benzyldéneméthylcyclopentanone; nous l'avons tentée en utilisant l'anhydride acétique.

(15) PERKIN, *Chem. Soc.* 67, p. 108 (1895).

(16) BLANC, *Bull. Soc. Ch.* 3, p. 778 (1908).

a) Nous l'avons tentée à froid d'abord; il a fallu utiliser 50 gr. d'anhydride pour permettre la dissolution de 0 gr. 5 de substance; la matière première a été retrouvée intégralement.

b) Nous l'avons reprise en chauffant 1 gr. d'oxybenzylméthylcyclopentanone et 20 cc. d'anhydride acétique pendant deux heures, vers 50°; l'anhydride a été chassé sous vide, le résidu repris par l'eau et neutralisé, a été épuisé à l'éther. Il a été récupéré 0 gr. 95 de matière première inaltérée.

c) Il nous a fallu chauffer au reflux de l'anhydride acétique pour observer une déshydratation; dix minutes de chauffage suffisent.

Nous avons retrouvé, après un traitement identique au précédent, 0 gr. 05 d'un corps blanc fondant à 166-168° à l'état brut, et dont le mélange avec le dérivé oxybenzylé F: 161-163° a fondu à 148-153°.

Nous avons refait plusieurs essais de déshydratation sur 1 gr. de matière et chaque fois avons retrouvé environ 0 gr. 08 du corps précédent. Après plusieurs recristallisations dans le mélange éther — éther de pétrole — il a fondu à 159-160°; il convient de noter que la purification a abaissé le point de fusion de 168 à 160°.

ANALYSE

Substance :	0,1420	CO ₂ :	0,3972	H ₂ O :	0,0897
Trouvé :		C % :	76,27	H % :	7,02
Calculé pour C ₁₃ H ₁₆ O ₂ :		C % :	76,47	H % :	7,84

A côté de ce produit cristallisé, il est resté une huile brune dans laquelle nous avons caractérisé la benzylidène- α -méthylcyclopentanone F: 57° par sa semi-carbazone F: 205°.

§ 3. — Essais en vue de l'obtention d' α -Métylcyclopentanone à partir d'acide α -méthyladipique préparé par la méthode de PERKIN.

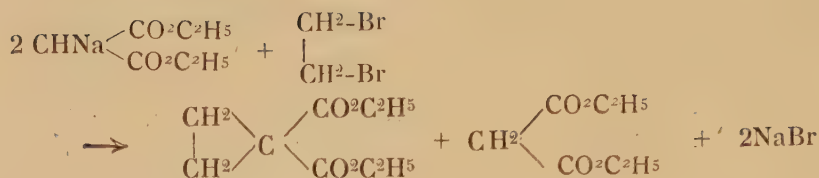
(procédé utilisé par SPERANSKI).

Nous avons alors cherché à reproduire le travail de SPERANSKI.

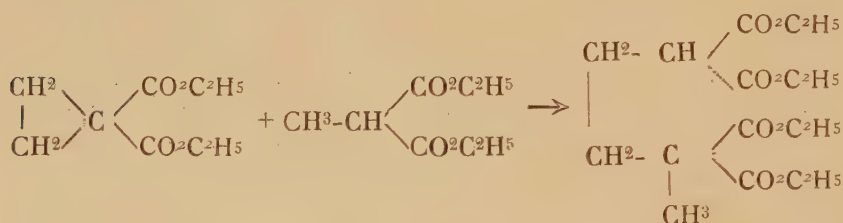
Nous rappellerons d'abord ce travail.

A. — Le malonate d'éthyle est condensé avec le bromure d'éthylène suivant W.-A. BONE et W.-H. PERKIN. (17).

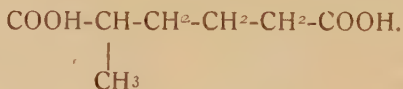
(17) BONE et PERKIN, *Chem. Soc.* 67, p. 112 (1895).



B. — Le triméthylène dicarbonate d'éthyle formé est à son tour condensé avec le méthylmalonate d'éthyle sous l'influence de l'éthylate de sodium.



C. — L'hydrolyse de ce dernier corps par la potasse alcoolique fournit l'acide α -méthyladipique par perte simultanée de deux molécules de gaz carbonique :



D. — On passe finalement de cet acide à la méthylcyclopentanone probablement par pyrogénéation du sel de calcium. (Car SPERANSKI ne l'indique pas nettement).

A. — Préparation de l'éther triméthylènedicarbonique

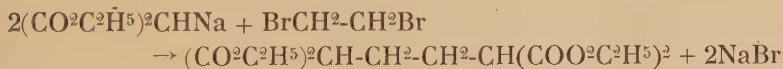
PERKIN recommande de chauffer sous pression à 100°; nous avons d'abord essayé d'opérer au reflux à la pression ordinaire, les rendements ont été inférieurs de 25 % à ceux obtenus par l'auteur, et non constants. Nous avons ensuite fait plusieurs essais sur 30 gr. de matière par essai, en opérant en tube scellé, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants. Par la suite, nous avons effectué la condensation à 100° dans un autoclave. Le mode opératoire indiqué par l'auteur est le suivant : 10 gr. de sodium sont dissous dans 100 gr. d'alcool absolu et l'on y ajoute lentement en refroidissant bien, un mélange

de 70 gr. de malonate d'éthyle (1 mol.) et de 42 gr. de bromure d'éthylène ($\frac{1}{2}$ mol.). Dans ces conditions, il se fait le dérivé sodé du malonate d'éthyle, tout se prend en masse, et est introduit dans un autoclave pour être chauffé pendant 6 heures à 100°. La fin de la réaction est accusée par la neutralité du liquide, la totalité du dérivé sodé du malonate d'éthyle ayant disparu, sinon par hydrolyse le mélange est alcalin. Au bout de ce temps de chauffage, nous avons presque toujours eu un liquide qui, par reprise par l'eau donnait, après quelques minutes, une réaction alcaline. Après 6 heures de chauffage, le mélange brun est repris par l'eau et épuisé à l'éther trois ou quatre fois.

Après avoir bien lavé à l'eau la solution étherée, celle-ci est séchée sur chlorure de calcium et distillée. D'après PERKIN, les différentes fractions obtenues à partir de 70 gr. sont les suivantes :

120 - 180°.....	4 gr.
180-225°.....	60 gr.
Résidu.....	3 gr.

Nous n'avons jamais atteint ce rendement même par chauffage à 100° sous pression. Cette réaction a été effectuée également par FITTIG (18) qui préparait d'abord le dérivé sodé du malonate d'éthyle, et y ajoutait une molécule (et non une demie) de bromure d'éthylène; d'après cet auteur, une demi-heure d'ébullition suffit et le rendement serait meilleur que celui obtenu par PERKIN. La portion 180-225° contient l'éther triméthylènedicarbonique et le malonate d'éthyle (E: 196°) qui n'a pas réagi. Il s'est fait également en très faible quantité du butanetétracarbonate d'éthyle :



Afin d'augmenter la proportion d'éther cyclique, une nouvelle condensation avec le bromure d'éthylène est effectuée dans les conditions suivantes: 70 gr. de cette portion 180-225° sont mélangés à 15 gr. de bromure d'éthylène; on y ajoute une solution de 4 gr. de sodium dans 40 gr. d'alcool absolu, et le tout est chauffé 6 heures durant à 100°. De cette façon une grande partie (mais non la totalité) du malonate d'éthyle est transformée en éther triméthylène dicarbonique. Après un traitement semblable au précédent, le résidu est fractionné et l'on recueille :

(18) FITTIG et RÖDER, *Lieb. Ann.* 227, p. 25 (1885).

120-180°.....	6 gr.
180-225°.....	60 gr.
Résidu.....	3 gr.

La traction 180-225° renterme environ, d'après PERKIN, deux tiers de triméthylène dicarbonate d'éthyle et un tiers de malonate d'éthyle. Il n'est pas nécessaire de séparer ces deux corps dont les points d'ébullition sont assez voisins. (208° et 196°).

**B. — Condensation du triméthylènedicarbonate d'éthyle
avec le méthylmalonate d'éthyle**

1° *Méthylation du malonate d'éthyle contenu dans le mélange.* — A une solution de 12,6 gr. de sodium dans 160 gr. d'alcool absolu, on ajoute 180 gr. du mélange précédent, puis 80 gr. d'iodure de méthyle; la réaction est complétée par un chauffage d'une heure au reflux. Dans ces conditions, le malonate d'éthyle présent est complètement transformé en mono et diméthylmalonate; car la quantité d'iodure de méthyle utilisé est en gros excès. (30 gr.). Après avoir chassé l'alcool, le résidu est repris par l'eau et épuisé à l'éther. L'iode est éliminé par une solution diluée d'hyposulfite; après avoir été bien lavée à l'eau, la solution étherée est séchée sur chlorure de calcium. Cette opération n'abaisse pas le rendement, car on récupère le poids de mélange mis en œuvre. La condensation est ensuite poursuivie (voir 3°) au moyen de méthylmalonate d'éthyle préalablement préparé.

2° *Préparation de méthylmalonate d'éthyle à partir de malonate d'éthyle.* — Le méthylmalonate d'éthyle nécessaire à la condensation avec l'éther triméthylènedicarbonique a été préparé en méthylant le malonate d'éthyle par l'iodure de méthyle.

a) *Par le sulfate de méthyle.* — Nous avons essayé, dans un but d'économie, d'opérer avec le sulfate de méthyle suivant le procédé recommandé par GRANDMOUGIN, HAVAS et GUYOT (19).

A une solution de 4,6 gr. de sodium (1 at.) dans 50 cc. d'alcool, on ajoute 32 gr. (1 mol.) de malonate d'éthyle par portions; puis on chauffe pendant un quart d'heure; dans ces conditions, il se fait le dérivé sodé du malonate d'éthyle.

Quand la température est revenue vers 20°, on verse goutte à goutte, 25,2 gr. (1 mol.) de sulfate de méthyle; la température monte

(19) GRANDMOUGIN, HAVAS et GUYOT, *Chem. Zeitung*, 37, p. 812 (1913).

vers 70° et est maintenue entre 60 et 70° par chauffage. La fin de la réaction est accusée par la neutralité d'une prise, c'est-à-dire quand tout le dérivé sodé du malonate d'éthyle a disparu. Nous avons toujours observé une réaction acide due au sulfate de méthyle qui dans l'eau, s'hydrolyse immédiatement. Le fractionnement avec une petite colonne nous a donné les portions suivantes :

Têtes.....	2 gr.
104-105°/50 mm.....	25 gr.
Résidu.....	2 gr.

Nous mettons dans le tableau suivant les constantes présentées par la deuxième fraction (104-105°) et celles données par AUWERS (20) pour le méthylmalonate d'éthyle.

TABLEAU IV

	Portion	Méthylmal. AUWERS	Sulfate de méthyle	Malonate	Diméthyl malonate.
Ebullition sous 50 mm.:	104-105°	120-122°	115-118°	118-120°	117-118°
Indice à 17°:	1,4153	1,4151	1,3888	1,4150	1,4132
Densité à 17°:	1,095	1,018	1,3341	1,051	0,995

La forte densité trouvée pour la fraction recueillie était due en partie à la présence de sulfate de méthyle, que nous avons effectivement mise en évidence ; l'indice de réfraction était exact, mais cette coïncidence devait provenir de compensations.

Nous avons essayé d'éliminer le sulfate de méthyle restant, par agitation avec une solution d'ammoniaque; dans ces conditions, il se fait la méthylmalonamide; mais le rendement en produit restant tombe à 10 %, ce qui nous a fait abandonner cette méthode.

b) *Emploi d'iodure de méthyle.* — Nous avons respecté le mode opératoire précédent en remplaçant le sulfate par l'iodure de méthyle. A partir de 32 gr. de malonate d'éthyle, nous avons recueilli 22 gr. passant à 104-105°/50 mm. ($d_{16} = 1,094$). D'après ces constantes, le produit isolé est identique au précédent, mais n'est pas le méthylmalonate d'éthyle.

c) *Par l'iodure de méthyle.* — D'après le mode opératoire suivant, dû à ROMEO (21), le corps obtenu est assez pur, c'est-à-dire contient peu de malonate et de diméthylmalonate d'éthyle dont les constantes sont très voisines de celles du dérivé monométhylé (voir tableau IV).

(20) AUWERS, *Ber.*, 46, p. 494 (1913).

(21) ROMEO, *Gazz. Ch. It.*, 35, p. 115 (1905).

A 112 gr. de malonate d'éthyle (1 mol.) on ajoute 16,1 gr. de sodium (1 at.) dissous dans 200 gr. d'alcool absolu; le dérivé sodé se prend en masse immédiatement. Dans ce mélange maintenu froid, on écoule lentement 100 gr. d'iodure de méthyle (1 mol.); le tout est alors chauffé au bain-marie jusqu'à légère acidité (3 heures), puis laissé pendant 6 heures au repos. L'iodure de sodium formé est séparé, le reste précipité par l'eau et agité avec du carbonate de sodium, puis épuisé à l'éther. Après avoir séché la solution étherée sur chlorure de calcium, celle-ci est fractionnée à la colonne :

Têtes	6 gr.	
114-155°/45 mm.	105 gr.	$d_{49} = 1,02$
Résidu :	2 gr.	

Ces constantes sont en accord avec celles du tableau IV pour le méthylmalonate d'éthyle ainsi qu'avec celles indiquées par LUCAS et YOUNG (22):

$$E_{16} = 113-115^{\circ} \quad d_{20} = 1,018$$

Un second fractionnement a permis la séparation suivante :

192°-183°	194°-195°	résidu
12 gr.	90 gr.	3 gr.
$d_{22} = 1,007$	$d_{22} = 1,02$	

Essai de pureté du corps obtenu

Les éthers malonique, méthyl et diméthyl maloniques présentant des points d'ébullition très voisins, il est impossible de les séparer par distillation fractionnée. Afin de nous rendre compte du degré de pureté du corps obtenu, nous avons fait agir l'ammoniaque sur la fraction 194-195° en nous basant sur les faits suivants :

La malonamide se fait avec un rendement de 82 %; alors que pour les dérivés mono et diméthylés les rendements sont respectivement de 33 et de 3 %, d'après FISHER et DILTHEY. (23).

1° *Recherche du malonate d'éthyle.* — Nous pouvons donc très bien déceler par ce moyen, le malonate et le méthylmalonate d'éthyle existant dans le mélange. A cet effet, 3 gr. de ce dernier, additionnés de 20 cc. d'alcool, saturé d'ammoniaque à 0°, ont été chauffés pendant 26 heures à 125° en tube scellé. Ce traitement a permis d'isoler :

(22) LUCAS et YOUNG, *J. Am. Soc.*, 51, p. 2535 (1929).

(23) FISCHER et DIETHEY, *Ber.* 35, p. 844 (1902).

a) 0,07 gr. de méthylmalonamide F: 207° (la méthylmalonamide fond à 215°).

b) 0,09 gr. de malonamide F: 140-150° (la malonamide fond à 170°).

Ce dernier corps a été préparé pur à partir de malonate d'éthyle, et le mélange avec le produit F: 140-150° a fondu à 156-162°. Notre produit contient donc du malonate d'éthyle.

2° *Recherche du diméthylmalonate d'éthyle.* — Ce dernier corps ne pouvait être décelé par son amide, vu le très mauvais rendement avec lequel celle-ci se fait. Pour le caractériser dans le mélange, nous avons fait appel à une saponification fractionnée basée sur les différences de vitesse de saponification (24). Le malonate et le méthylmalonate d'éthyle se saponifient en effet très vite et aussi rapidement l'un que l'autre, alors que la saponification du dérivé diméthylé est beaucoup plus lente. Dans ce but, 10 gr. de mélange ont été traités par une solution alcoolique de potasse à 10 %, contenant la moitié de la quantité calculée de potasse. Après 2 heures de contact à froid, il a été récupéré 7,5 gr. de produit. Ceux-ci ont été mis en présence d'une solution de potasse à 25 % contenant la deuxième moitié de la quantité nécessaire de potasse (25); après 40 minutes de contact, il a été retrouvé 0,06 gr. de matière; ceci nous porte à conclure qu'il y a très peu d'éther diméthylque dans le mélange.

*Condensation du triméthylènedicarbonat d'éthyle (26)
avec le mélange précédent*

La condensation conduit au méthylbutanetétracarbonate d'éthyle.

Pour l'effectuer, nous avons suivi rigoureusement le procédé indiqué par PERKIN (27): 90 gr. d'éther cyclique (1 mol.) mélangés à 40 gr. de méthylmalonate ($\frac{1}{2}$ mol.) sont ajoutés à une solution de 12 gr. de sodium (1 at.) dans 150 cc. d'alcool absolu et le tout est chauffé pendant 10 heures sous pression à 100°.

Après avoir chassé l'alcool au bain-marie, le résidu est repris par l'eau, acidifié par l'acide chlorhydrique dilué, et épuisé à l'éther. La solution étherée, lavée au carbonate de sodium et à l'eau, est séchée

(24) MICHAEL, *J. fur pr. Ch.* 72, p. 537 (1905).

(25) Dans ces conditions, le diméthylmalonate n'est pas saponifié; il faudrait de la potasse à 50 %. (MICHAEL, *Loc. cit.*).

(26) Ce corps contient du mono et du diméthylmalonate. (Voir page 73).

(27) PERKIN, *Loc. cit.*

sur chlorure de calcium. Le fractionnement doit fournir 2/3 passant au-dessus de 180° sous 40 mm. et le reste à 240°/40 mm. Cette dernière portion représente le méthylbutanetétracarbonate d'éthyle.

Quoiqu'ayant suivi ce mode opératoire, la dernière fraction recueillie ne correspond pas à ce corps. A partir de 25 gr. de matière première nous avons isolé :

40 mm.	120-180°	15 gr.
	180-195°	6 gr.
	Résidu :	5 gr.

Plusieurs condensations refaites dans les mêmes conditions, nous ont donné les mêmes résultats. Finalement, en refractionnant la portion intéressante, il a été obtenu :

184-186°/40 mm. — 10 gr. $d_{20}^{20} = 1,097$ $n_D^{20} = 1,4534$.

190-200°/40 mm. — 2 gr.

Analyses :

	matière	CO ₂	C %	H ₂ O	H %
I	0,1656	0,3687	60,71	0,1099	7,37
II	0,1592	0,3462	59,30	0,1062	7,41
III	0,1661	0,3666	60,18	0,1103	7,38
IV	0,1508	0,3307	59,80	0,1012	7,45
V	0,1585	0,3472	59,70	0,1069	7,49

La composition du corps obtenu ne correspond donc pas à celle du méthylbutanetétracarbonate d'éthyle. (C₁₇ H₂₈ O₈), dont le point d'ébullition est 240°/40 mm. (C % : 56,66, H % : 7,77); mais elle serait voisine de (C₁₀ H₁₈ O₄)ⁿ, corps pour lequel : C % : 60,30; H % : 7,53.

Nous avons par suite dû abandonner notre idée de reproduction du travail de SPERANSKI.

TROISIÈME PARTIE

CONDENSATION DE QUELQUES α - ALCOYL et $\alpha\alpha$ - DIACOYLCYCLANONES AVEC LE BENZALDÉHYDE

Dans un premier chapitre, nous avons étudié la condensation de l' α benzyl-, de l' α -isopropyl-, de l' $\alpha\alpha$ -diméthyl-, de l' α -méthyl- α -isopropylcyclopentanone.

Dans une second, nous avons effectué la condensation de l' $\alpha\alpha$ -méthylpropylcyclohexanone avec l'aldéhyde benzoïque.

CHAPITRE PREMIER

ALCOYLCYCLOPENTANONES

Dans les première et deuxième parties, nous avons étudié en détail les deux combinaisons benzyldéniques d' α -méthylcyclohexanone et d' α -méthylcyclopentanone. Pour chacune de ces deux cétones, deux combinaisons benzyldéniques isomères ont été mises en évidence et nous avons vu qu'il est facile de passer de l'une à l'autre par action de l'acide chlorhydrique gazeux. Dans cette troisième partie, nous avons étudié l'influence de la nature de la substitution en α par rapport au CO, sur la formation et la transposition des isomères possibles.

§ I. — α -Benzylcyclopentanone

La benzyldènebenzylcyclopentanone F: 129° a été préparée par MM. CORNUBERT et DE DEMO (1), par action d'une molécule de cétone sur une molécule d'aldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium. Ces auteurs ont également isolé une benzyldènebenzylcyclopentanone F: 240° par hydrogénation incomplète de la dibenzyldénecyclopentanone F: 190°; ils ont observé de plus que le corps F: 129° se transforme lentement en la substance F: 240° par abandon de plusieurs mois.

Nous avons refait une condensation de 2 gr. de cétone avec 1,5 gr. d'aldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium, et avons obtenu 2,2 gr. de corps F: 129°.

Parallèlement 8 gr. de benzylcyclopentanone (1 mol.) ont été condensés avec 5,3 gr. de benzaldéhyde (1 mol.) sous l'influence de l'acide chlorhydrique à -15°. Le mélange devenu brun et visqueux a été abandonné pendant 48 heures et traité à la manière habituelle. La distillation a fourni 5,3 gr. d'un liquide jaune E/18=248-250°, auquel l'analyse a attribué la composition d'une benzyldènebenzylcyclopentanone :

Substance :	0,1993	CO ₂ :	0,6370	H ₂ O :	0,1242
Trouvé :		C % :	87,15	H % :	6,92
Calculé pour C ₁₉ H ₁₈ O :		C % :	87,02	H % :	6,87

(1) R. CORNUBERT et DE DEMO, *Bull. Soc. Ch.* 53, p. 214 (1933).

Ce liquide, amorcé avec un cristal de combinaison benzyldénique F: 129°, n'a donné lieu à aucune cristallisation.

Constantes : $E_{18} = 248-250^\circ$

$n_D^{49} = 1,5825$

$d_{19} = 1,086$

R. M. trouvée : 80,56
 calculée : 80,08

Essais de transposition

a) *Par la chaleur.* — 1 gr. de combinaison benzyldénique F: 129° a été chauffé pendant 6 heures à 270-280° en tube scellé; il n'a été retrouvé que des résines.

b) *Par l'acide chlorhydrique.* — 1 gr. de corps F: 129° dissous dans 60 cc. de cyclohexanol, a été saturé par l'acide chlorhydrique vers 20°. Après 48 heures de contact, cette solution a subi le traitement habituel; le cyclohexanol a été chassé sous vide et le résidu repris par l'alcool a permis d'isoler 0,05 gr. d'un corps blanc F: 208-215°, dont le mélange avec la benzyldènebenzylcyclopentanone F: 240° a fondu à 220-225°. Le reste était constitué par une huile visqueuse ne cristallisant pas.

Semicarbazones

a) *Sur le corps F: 129°.* — 0,5 gr. de cette substance ont été dissous à froid dans 300 cc. d'alcool et additionnés des quantités équimoléculaires de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium en solution aqueuse. Après 7 jours de contact rien n'a précipité. Nous avons alors chauffé pendant 3 heures, 0,5 gr. du corps F: 129° avec les mêmes quantités de réactif que précédemment en milieu alcoolique; par précipitation dans l'eau, nous avons isolé un corps blanc F: 206° très peu soluble dans l'alcool, mais assez dans le chloroforme. Nous n'avons pu en faire l'analyse par défaut de matière.

b) *Sur le corps F: 240°.* — Des essais d'obtention de semicarbazone ont été effectués à froid et à chaud avec les quantités calculées de réactifs; mais le corps F: 240° a été retrouvé intégralement.

c) *Sur le produit liquide.* — Un mélange de 0,5 gr. de combinaison benzyldénique liquide et des quantités équimoléculaires de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium a été abandonné pen-

dant 8 jours en milieu hydroalcoolique. La cétone liquide a été retrouvée après ce contact.

En opérant à chaud pendant 3 heures, en milieu alcoolique, dans les conditions précédentes, il a été possible d'isoler un corps blanc F: 165°, que nous n'avons pu analyser par pénurie de matière.

§ II. — α -Isopropylcyclopentanone

Cette cétone a été condensée avec le benzaldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium par WALLACH (2), qui a isolé une combinaison benzylidénique F: 79-80°. Nous avons répété cette condensation; la benzylidène-isopropylcyclopentanone a été obtenue avec un rendement de 80 %. MM. CORNUBERT et BORREL (3) ont essayé une condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique en utilisant deux molécules d'aldéhyde pour une de cétone; de la portion représentant la combinaison benzylidénique, ils n'ont pu extraire que des produits visqueux. Nous avons repris cette condensation en employant un mélange équimoléculaire de cétone et d'aldéhyde: 10 gr. d'isopropylcyclopentanone et 9 gr. de benzaldéhyde sont saturés à -15° par un courant d'acide chlorhydrique sec. Le mélange brun et visqueux est traité après 24 heures de contact à la façon habituelle. Le fractionnement avec une petite colonne a fourni : 3,5 gr. d'un liquide jaune E/18=194-196°, qui a la composition d'une benzylidène- α -isopropylcyclopentanone ainsi qu'il résulte de l'analyse suivante :

Substance 0,1606.	CO ₂ : 0,4966	H ₂ O : 0,1183
Trouvé :	C % : 84,32	H % : 8,18
Calculé pour C ₁₅ H ₁₈ O :	C % : 84,11	H % : 8,41

Constantes : E₁₈=194-196°

$d_{23,5} = 1,011$

$n_D^{23} = 1,5361$

R. M. trouvée : 66,01
calculée : 65,25

Cette cétone, amorcée avec un cristal de corps F: 79°, n'a pas fourni de cristallisation.

Essais de transposition

a) *Par la chaleur.* — Nous avons chauffé pendant 6 heures, 1 gr. de substance F: 79° en tube scellé à 270-280°. Par reprise à l'alcool froid, nous avons isolé 0,8 gr. de matière première.

(2) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 394, p. 370 (1912).

(3) R. CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Ch.*, 47, p. 958 (1930).

b) *Par l'acide chlorhydrique.* — 3 gr. de combinaison benzylidénique F: 79° dissous dans 30 cc. de cyclohexanol sont saturés à 0° par l'acide chlorhydrique, et laissés en contact pendant 48 heures. Le fractionnement fournit 2,1 gr. d'un liquide qui, amorcé avec un cristal de corps F: 79°, reste intact. L'analyse attribue à ce corps la composition d'une benzylidène- α -isopropylcyclopentanone :

Analyse :

Matière : 0,1723	CO ₂ : 0,5297	H ₂ O : 0,1246
Trouvé :	C % : 83,84	H % : 8,04
Calculé pour C ₁₅ H ₁₈ O :	C % : 84,11	H % : 8,41

Essais de semicarbazone sur les benzylidène- α -isopropylcyclopentanones

a) *A froid sur la combinaison benzylidénique* F: 79°. — 1 gr. de cétone dissous dans l'alcool a été additionné des quantités calculées de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium dissoutes dans l'eau. Après 5 jours d'abandon à froid, la substance F: 79° a été retrouvée.

b) *A chaud.* — Les quantités équimoléculaires de réactifs et de cétone ont été chauffées pendant 2 heures dans l'alcool à 95°. Par précipitation dans l'eau, il a été isolé un corps F: 206-207° qui se décompose en fondant et jaunit rapidement à la lumière. L'analyse a fait attribuer à ce corps la composition d'une semi-carbazone de benzylidène- α -isopropylcyclopentanone :

Dosage d'azote :

Poids de matière.....	0,1520
Volume d'azote	21,1 cc.
Température	21°
Pression	739 mm.
Trouvé N %	15,25
Théorie pour C ₁₆ H ₂₁ ON ₃ : N % 15,5.	

c) La benzylidène- α -isopropylcyclopentanone liquide traitée comme précédemment n'a pas permis d'obtenir de semi-carbazone tant à froid qu'à chaud. Nous retrouvons ici une analogie avec les 2 combinaisons benzylidéniques isomères d' α -méthylcyclohexanone et cyclopentanone; l'isomère liquide réagissant toujours plus difficilement que l'autre.

§ III. — $\alpha\alpha$ -Diméthylcyclopentanone

a) *Condensation sous l'influence du méthylate de sodium.* — 2 gr. de cétone (1 mol.) (contenant 5 % d' $\alpha\alpha$ -diméthylcyclopentanone) et 1,9 gr. de benzaldéhyde (1 mol.) ont été condensés par 0,4 gr. de sodium dissous dans 10 gr. d'alcool méthylique. Après 48 heures de contact, le mélange est repris par l'eau et épuisé à l'éther. Nous avons isolé un liquide visqueux qui refroidi à -15° , a cristallisé; en l'essorant rapidement, il a fondu à $28-29^{\circ}$, ce corps est certainement la benzylidène- $\alpha\alpha$ -diméthylcyclopentanone F: 36° préparée par condensation chlorhydrique, car le mélange fond à 32° .

b) *Condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique.* — Nous avons repris cette condensation effectuée par BLANC (4), puis par MM. HALLER et CORNUBERT (5), et avons isolé la combinaison benzylidénique F: 36° sur laquelle nous avons fait agir la semi-carbazide à froid et à chaud; la matière première a été retrouvée.

L'essai de semicarbazone sur la combinaison benzylidénique préparée par le méthylate de sodium, n'a pas donné de résultats.

§ IV. — α Méthyl- α -isopropylcyclopentanone

I. — *Préparation de cette cétone.* — Elle a été préparée par hydrogénation de l'isopropylidénecyclopentanone, puis par méthylation du corps obtenu.

Pour préparer l'isopropylidénecyclopentanone, MM. VAVON et APCHIE (6) recommandent de condenser la cyclopentanone avec l'acétone, non pas sous l'influence de l'éthylate de sodium, comme l'avait fait WALLACH (7) mais par le méthylate de sodium ou la soude. Nous avons répété le mode opératoire utilisé par MM. CORNUBERT et BORREL (8): 125 gr. d'acétone sont dissous dans 500 cc. d'eau contenant 50 gr. de soude; sur cette solution on verse 50 gr. de cyclopentanone et agite mécaniquement pendant 10 heures; l'isopropylidène bout à 195° . [$n_{20}^D=1,4932$ d'après WALLACH (7).] Nous avons réalisé l'hydrogénation en milieu homogène à $80-85^{\circ}$; assez rapide au début, elle devient très lente à la fin.

(4) BLANC, *Comptes Rendus*, 144, p. 1356 (1907).

(5) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 39, p. 1724 (1926).

(6) VAVON et APCHIE, *Bull. Soc. Chim.*, 43, p. 667 (1928).

(7) WALLACH, *Lieb. Ann*, 394, p. 370 (1912).

(8) R. CORNUBERT et C. BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, 47, p. 958 (1930).

La méthylation de l'isopropylcyclopentanone a été effectuée au moyen de l'amidure de sodium suivant le mode opératoire indiqué par MM. CORNUBERT et BORREL (9). Nous avons obtenu ainsi un mélange d' α -isopropyl et d' α' -méthyl- α -isopropylcyclopentanone dont on peut facilement séparer les 2 cétones par l'intermédiaire des semicarbazones, celle d' α -isopropyl se faisant plus rapidement que l'autre.

Par hydrolyse de la semicarbazone d' α' -méthyl- α -isopropylcyclopentanone (F: 171°), nous avons isolé cette cétone E/45=101°.

II. — *Condensation avec le benzaldéhyde par le méthylate de sodium.* — Un mélange de cétone (1 mol.) et de benzaldéhyde (1 mol.) est additionné d'une solution de méthylate de sodium. Après 2 jours de contact, le tout s'est pris en masse; par essorage, il a été isolé un corps F: 60° dont le mélange avec la benzyldène- α -méthyl- α -isopropylcyclopentanone (F: 61°) isolé par MM. CORNUBERT et BORREL (9) a fondu à 60°. Cette dernière substance avait été préparée par condensation chlorhydrique.

III. — *Essais de transposition.* — a) *Par chauffage.* — Un chauffage de 6 heures en tube scellé à 280° laisse inaltérée cette benzyldénique.

b) *Par l'acide chlorhydrique.* — Une solution de 3 gr. de cétone dans 30 cc. de cyclohexanol a été saturée par l'acide chlorhydrique à froid; la cétone a été retrouvée. Nous avons fait cet essai en opérant la saturation vers 70°; mais la transposition n'a pas eu lieu.

IV. — *Essais de semi-carbazones.* — Un essai en solution hydroalcoolique à froid ne nous ayant pas donné de résultats, nous avons opéré à chaud dans l'alcool à 95° en présence des quantités équimoléculaires de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium. Par précipitation dans l'eau, la combinaison benzyldénique F: 79° a été récupérée.

(9) R. CORNUBERT et BORREL, *Loc. cit.*

CHAPITRE DEUXIÈME

ALCOYLCYCLOHEXANONES

α-méthyl α-propylcyclohexanone

La condensation de cette cétone avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique a été effectuée par MM. CORNUBERT et LE BIHAN (10), qui ont isolé une combinaison benzyldénique F: 25°.

Nous avons essayé une condensation sous l'influence du méthylate de sodium. Après 24 heures de contact, il y a prise en masse molle que nous avons traitée après 48 heures; il a été isolé un liquide visqueux E/17=203-204°, ne cristallisant pas.

Essais de semi-carbazones. — Pour caractériser les deux combinaisons benzyldéniques obtenues, nous avons essayé de faire les semicarbazones.

a) Sur celle F: 25°, le chlorhydrate de semicarbazide nous a donné une semicarbazone F: 183-184°.

b) La combinaison benzyldénique préparée par voie alcaline traitée de la même façon a fourni une semi-carbazone F: 183-184°, dont le mélange avec la précédente a fondu à 180°.

Dosage d'azote :

Poids	0,1575.
Volume d'azote	21,2 cc.
Pression.	741 mm.
N% trouvé: 14,68; N% théorique pour $C_{18}H_{25}ON_3$:	14,05.

Les deux combinaisons benzyldéniques sont donc identiques, puisque donnant la même semi-carbazone.

(10) CORNUBERT et LE BIHAN, *Bull. Soc. Ch.*, 41, p. 1077 (1927).

QUATRIEME PARTIE

ÉTUDE DES $\alpha \alpha'$ - DIBENZYLIDÈNECYCLANONES

CHAPITRE PREMIER. — Essais sur les $\alpha\alpha'$ -dibenzylidènenecyclopentanones.

CHAPITRE DEUXIÈME. — Essais de préparation d'une seconde dibenzylidènenecyclohexanone.

CHAPITRE PREMIER

Étude sur les $\alpha\alpha'$ -dibenzylidèncyclopentanones

§ I. — Préparation de ces cétones

En vue de différencier, par des dérivés différents, les isomères obtenus, nous avons repris l'étude de ces corps, engagée par MM. CORNUBERT et DE DEMO. Nous rappellerons qu'on connaît deux $\alpha\alpha'$ -dibenzylidèncyclopentanones F: 190° et F: 131°, la seconde se préparant par distillation de la première. En traitant les queues de cristallisation de l'isomère F: 131°, MM. CORNUBERT et DE DEMO ont isolé un corps F: 141° se présentant en lamelles très brillantes, dont le mélange avec le produit F: 131° a fondu à 134°. Nous avons effectué quelques essais de distillation en opérant chaque fois sur 10 gr. de combinaison dibenzylidénique F: 190°, et avons retrouvé les résultats précédemment acquis. Un chauffage préalable de 10 minutes suffit avant de distiller et il a été obtenu, à partir de 100 gr. de dibenzylidénique F: 190°: 65 gr. passant à 275-300° sous 15 mm. et 35 gr. de résines. La reprise par l'alcool de la première portion a fourni environ 50 % de dibenzylidénique F: 180-185° et 50 % fondant à 100-120° qui, par recristallisation, a donné finalement 6-7 % de corps F: 131°. Par dissolution de ce dernier dans l'alcool tiède, nous avons pu isoler quelques cristaux brillants F: 140° et des corps intermédiaires.

De l'ensemble des portions basses, nous avons extrait un produit jaune clair F: 95-100° dont nous n'avons pu remonter le point de fusion.

§ II. — Essais d'obtention de dérivés solides

Nous avons essayé de différencier ces corps en préparant des dérivés solides.

Nous n'avons pu obtenir ni semicarbazone, ni oxime, ni phénylhydrazone, avec l'une ou l'autre des dibenzylidèncyclopentanones; peut-être la faible solubilité de ces dernières dans les solvants usuels est-elle pour quelque chose dans ce résultat. Nous ne décrirons, sauf dans un cas, que nos essais relatifs à l'isomère F: 190°; ces différentes expériences ont été répétées à propos de l'isomère F: 131°.

I. — Essais de préparation de semicarbazone

a) *Dans l'alcool à froid.* — 0,2 gr. de matière sont dissous dans 170 cc. d'alcool froid et additionnés des quantités théoriques de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium; après quatre jours de contact, nous avons retrouvé intégralement la matière première.

b) *Alcool chaud.* — 2 gr. de combinaison dibenzylidénique dissous dans 150 cc. d'alcool et les réactifs sont chauffés, en quantité équimoléculaire, pendant 2 heures au reflux sans éprouver aucune transformation.

c) *Dans l'alcool avec excès de réactif.* — 10 molécules de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium ont été utilisées pour 1 molécule de cétone qui a été intégralement retrouvée après 6 heures de chauffage.

d) *Dans l'acide acétique froid, puis bouillant.* — Nous avons essayé cette méthode qui a permis à KNOPFER de préparer la semicarbazone de dibenzylidène acétone. (1).

1 gr. de cétone dissous dans 200 cc. d'acide acétique cristallisable (solution saturée) est additionné des quantités calculées de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium; après 8 jours d'agitation, la combinaison dibenzylidénique a été retrouvée. Par un chauffage au reflux de deux heures, il n'a rien été obtenu. En utilisant un gros excès de réactif (10 mol.), et après 6 h. de chauffage dans ces conditions, nous n'avons retrouvé que 50 % du produit initial, le reste s'étant résinifié (2).

II. — Essais d'obtention d'oxime

a) *A froid dans l'alcool.* — Nous avons employé cette méthode qui a permis à MINUNNI (3) de préparer l'oxime de dibenzylidène acétone.

(1) KNOPFER. *Monat. für Ch.* 32, p. 764 (1911).

(2) La dibenzylidèncyclohexanone traitée par le chlorhydrate de semicarbazide, reste inaltérée comme la dibenzylidèncyclopentanone. (POGGI et GUASTALLA, *Gazz. Ch. It.* 61, p. 425 (1931).

(3) MINUNNI, *Gazz. Ch. It.* 27, p. 268 (1897).

1 gr. de cétone F: 190° et 0,45 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine sont intimement mélangés et laissés en contact pendant 9 jours dans 75 cc. d'alcool, en agitant fréquemment; il ne s'est pas fait la moindre trace d'oxime.

b) *A chaud.* — 1 gr. de dibenzylidèncyclopentanone F: 190° (1 mol.), 0,27 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol.) et 0,3 gr. d'acétate de sodium; ont été chauffés pendant 7 heures dans 100 cc. d'alcool; la cétone a été retrouvée intégralement.

c) *à chaud avec un excès de réactif.* — Il n'a pas été obtenu davantage d'oxime en utilisant 10 molécules de réactifs pour une molécule de cétone en opérant dans les conditions de chauffage de l'essai précédent.

d) *Par la soude.* — (1 mol.). — Nous avons employé les quantités théoriques de chlorhydrate d'hydroxylamine et de soude; après 7 heures de chauffage, la cétone a été récupérée. Il semble qu'elle ait subi une légère décomposition, car nous avons perçu l'odeur d'aldéhyde benzoïque.

e) *Par la soude* (15 mol.). — Nous n'avons pas dépassé cette concentration afin de rester éloigné de celle (4,5 mol.) provoquant la décomposition complète de la benzylidène- α -méthylcyclohexanone. (4).

Avec cette concentration nous n'avons retrouvé que 0,07 gr. de dibenzylidèncyclopentanone à partir de 1 gr., le reste s'était résinifié.

f) *par le sel de CRISMER.* — Nous n'avons pas observé de meilleurs résultats en utilisant le sel de CRISMER, soit en quantités calculées, soit en excès.

Remarque. — Ce refus de la dibenzylidèncyclopentanone de fournir une oxime est assez bizarre, car la combinaison dibenzylidénique de la diméthylcyclopentanone donne une oxime huileuse (5).

IV. — Action de la phénylhydrazine

L'action du chlorhydrate de phénylhydrazine en quantité théorique, en présence d'acétate de sodium, tant à froid qu'à chaud, n'a pas permis d'obtenir la phénylhydrazone. Nous nous sommes adressé alors à des phénylhydrazines substituées. Les quantités calculées de cétone F: 190° et de dinitrophénylhydrazine ont été chauffées pendant 4 heures en solution alcoolique; la matière première a été retrouvée presque intégralement, le reste s'étant résinifié. Nous avons répété cet essai en utilisant 6 molécules de dinitrophénylhydrazine pour une de cétone, mais sans plus de résultat.

(4) R. CORNUBERT et C. BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, 49, p. 1381 (1931).

(5) BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 3, p. 780 (1908).

V. — Action de l'iodure de méthylmagnésium

L'action des organomagnésiens aryliques sur les dibenzylidèncyclohexanones a été étudiée par KOHLER (6) et MANOLESCO (7). D'après ces auteurs, le radical hydrocarboné se fixe non sur le groupement cétonique, mais sur la liaison double de la chaîne benzylidénique, de plus, il se fait des peroxydes. Par contre, il a été possible d'isoler un alcool tertiaire dans l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la benzylidène acétone. (8).

a) Essai avec la dibenzylidèncyclopentanone F: 190°.

A une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium (1 mol.), nous avons ajouté une molécule de combinaison dibenzylidénique en poudre et par portions. Il a été retrouvé environ 6 % de matière première à côté d'une faible quantité d'un corps brun fondant de 245 à 255° avec décomposition; très peu soluble dans l'alcool. Nous n'en n'avons pas poursuivi l'étude; peut-être est-il identique aux produits fondant vers 260° formés dans la distillation de la dibenzylidèncyclopentanone. (9).

b) Essai avec la dibenzylidèncyclopentanone F: 131°.

Nous avons répété l'essai précédent sur le corps F: 131°; il ne nous a d'ailleurs pas donné de meilleurs résultats; il semble cependant qu'il soit moins altérable que la substance F: 190°; car nous en avons retrouvé environ 25 %; le reste s'étant résinifié.

CHAPITRE DEUXIÈME

Essais sur la dibenzylidèncyclohexanone

La distillation de la dibenzylidèncyclopentanone F: 190° fournit son isomère F: 131°; nous avons essayé de préparer de la même manière un isomère possible de la dibenzylidèncyclohexanone F: 118°. Mais ce procédé nous a toujours restitué le corps F: 118°, comme le

(6) KOHLER, *Am. Ch. Soc.*, 36, p. 177 (1906); 37, p. 370 (1907), et 38, p. 512 (1908).

(7) MANOLESCO, *C. rendus*, 172, p. 1360 (1921).

(8) KLAGES, *Berichte*, 39, p. 2594 (1906).

(9) DE DEMO, Thèse, Nancy, 1934, p. 46.

laissait pressentir un essai de M. CORNUBERT (10); aussi, avons-nous tenté de l'obtenir par une autre voie, en déshydratant le dialdol.

I. — Distillation de dibenzylidèncyclohexanone F: 118

Nous avons opéré par fraction de 10 gr., en soumettant le produit à un chauffage de durée variable avant la distillation. En augmentant cette durée, la proportion de résine s'est accrue comme le montrent les résultats suivants :

½ heure : 74 % dibenzylidène F: 118	26 % résines.
1 heure : 66-70 % dibenzylidène F: 118	30-34 % résines.
7 heures : 55-60 % dibenzylidène F: 118	40-45 % résines.

Dans tous ces essais, nous n'avons pu atteindre un corps différent de celui mis en œuvre. Nous avons pensé qu'une trace d'acide, présente pendant le chauffage, pourrait avoir une action isomérisante; dans ce but, 10 gr. de dibenzylidénique ont été chauffés pendant 7 heures, puis distillés avec 2 gouttes d'acide sulfurique. Ce dernier n'a pas changé le corps de départ, à peine a-t-il occasionné une résinification plus importante, car il a été retrouvé 50 % de dibenzylidénique.

II. — Essai de transposition par l'acide chlorhydrique gazeux

Ayant réussi à transposer la benzylidène- α -méthylcyclohexanone F: 62° en son isomère liquide par l'acide chlorhydrique (voir p. 30), nous avons appliqué ce procédé à la dibenzylidèncyclohexanone.

5 gr. de combinaison dibenzylidénique dissous dans 60 cc. de cyclohexanol sont saturés par l'acide chlorhydrique à 60°; la solution devient brune et augmente de viscosité. Après le traitement habituel, il a été récupéré 2,4 gr. de dibenzylidèncyclohexanone F: 117° de teinte légèrement plus foncée que celle de départ.

III. — Diadol de la cyclohexanone

Pour le préparer, nous avons suivi le mode opératoire indiqué par VORLANDER et KUNZE (11): 5 gr. de cyclohexanone (1 mol.), 10 gr. de benzaldéhyde (2 mol.), 200 gr. d'eau et 7,5 gr. de soude à 10 % sont agités pendant 10 jours. Le précipité formé a été lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool. En voulant effectuer vers 45-50°, la cristallisation dans l'alcool, du dialdol fondant déjà à 150-155° (au lieu de

(10) R. CORNUBERT, *Compt. Rend.*, 190, p. 440 (1930).

(11) VORLANDER et KUNZE, *Ber.*, 59, p. 2078 (1926).

165°), nous n'avons plus obtenu de cristaux et l'huile sentait fortement l'aldéhyde benzoïque; le dialdol avait subi une décomposition. Nous avons alors opéré dans le chloroforme; le dialdol est, en effet, très soluble dans ce solvant à froid, et l'éther de pétrole permet de le précipiter facilement de sa solution chloroformique. Il a été ainsi obtenu une portion F: 160-163°, tandis que les suivantes F: 153-156° donnaient avec un dialdol F: 165° précédemment préparé, un abaissement de 3° à l'épreuve de mélange. Cependant l'analyse a fait attribuer à ce corps la composition d'un dialdol de cyclohexanone.

Analyse :

Matière : 0,1569.	CO ₂ =0,4442	H ₂ O=0,0996.
Trouvé :	C % : 77,20.	H % : 7,05
Calculé pour C ₂₀ H ₂₂ O ₃ :	C % : 77,42.	H % : 7,09.

Déshydratation par l'anhydrique acétique. — Des essais de déshydratation effectués par MM. CORNUBERT et DE DEMO sur le dialdol de cyclopentanone ont permis d'isoler la dibenzylidèncyclopentanone F: 190°.

Nous les avons répétés en cyclohexanone. 3 gr. de dialdol ont été chauffés au reflux pendant 3 heures avec 20 gr. d'anhydride acétique; après précipitation par l'eau et recristallisation dans l'alcool, il a été obtenu 2 gr. de dibenzylidénique F: 118°. Les deux dialdols F: 153-156° et F: 160-163° ont donné les mêmes résultats.

Distillation. — 5 gr. de dialdol ont été soumis à la distillation dans un petit rectificateur à la pression ordinaire. Les premières gouttes ont distillé vers 100°; le distillat était constitué par un mélange (environ 0,6 gr.) de cyclohexanone et de benzaldéhyde, car par addition de soude alcoolique, il s'est formé la dibenzylidèncyclohexanone. Le résidu de la distillation repris par l'alcool a fourni quelques cristaux de dibenzylidèncyclohexanone F: 118°.

CINQUIÈME PARTIE

Essais sur l' α -méthyl α' -isopropylcyclopentanone et sa combinaison pseudo benzyldénique

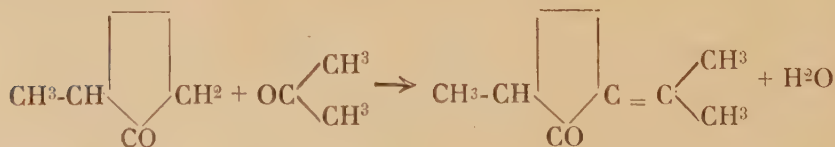
§ I. — Préparation à partir de l' α -méthyl- α' -isopropylidèncyclopentanone

Nous avons d'abord réalisé les essais systématiques de préparation de ce corps.

Premier et deuxième essais. — Nous avons fait deux essais de préparation en utilisant le mode opératoire employé par MM. CORNUBERT et BORREL (1) et en faisant varier la durée de contact: 6 jours dans un cas, 11 dans le second. Le mélange de 12 gr. d' α -méthylcyclopentanone et de 36 gr. d'acétone a été additionné de 56 gr. de méthylate de sodium contenant 2,8 gr. de ce métal. Le mélange a été fait à -10° et laissé en contact pendant 6 jours dans une glacière. Le liquide coloré en rouge a été versé dans un excès d'eau acidulée, et épuisé à l'éther. De la solution étherée, neutralisée et séchée, on a éliminé le solvant et le résidu a été fractionné sous 17 mm. et a donné :

	I	II
70-96°	8 gr.	11 gr.
résidu	2 gr.	4 gr.

Par rectification, nous avons obtenu 16 gr. passant à $80-84^{\circ}$ sous 15 mm.; BOUVEAULT (2) indique $98-99^{\circ}$ sous 25 mm. pour le point d'ébullition de l' α -méthyl- α' -isopropylidèncyclopentanone.



(1) R. CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Ch.*, 47, p. 958 (1930).

(2) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Ch.*, 23, p. 161 (1900).

Troisième et quatrième essais. — Pour accroître les rendements, nous avons porté la durée de contact à 3 et 4 semaines. Les fractionnements de ces essais ont donné respectivement 13 gr. et 12 gr. à partir de 12 gr. d' α -méthylcyclopentanone. Il y avait donc une notable augmentation de rendement; l'inconvénient était la longue durée de contact; nous avons essayé de le supprimer en opérant à chaud.

Cinquième essai. — 10 gr. d' α -méthylcyclopentanone et 30 gr. d'acétone sont chauffés à 45-50° et mélangés à 47 gr. de méthylate de sodium contenant 2,4 gr. de métal, et portés à 45-50°. Nous avons maintenu cette température pendant 3 heures, puis le produit a été traité à la façon habituelle. Nous avons ainsi obtenu 10 gr. passant à 96-100° sous 26 mm. $n_D^{19} = 1,4838$ au lieu de 1,4840.

Sixième essai. — L'opération a été conduite à 70° sur 10 gr. de matière. Il n'a été obtenu que 9 gr. de produit passant à 83-87° sous 15 mm. Une opération de 3 heures effectuée à 45-50° donne donc le même résultat qu'un essai à froid durant 3 semaines.

Hydrogénation

Nous pensions que l'hydrogénation allait se faire facilement comme l'avaient observé MM. CORNUBERT et BORREL; mais il a fallu environ 36 heures pour fixer la quantité calculée d'hydrogène sur 40 gr. de dérivé isopropylidénique dissous dans 120 cc. d'alcool. Après avoir chassé le solvant, repris à l'éther et séché, le résidu a été fractionné sous un vide réduit. Il a été obtenu 32 gr. de cétone isopropylée passant à 95-96° sous 44 mm. $n_D^{18} = 1,4428$ (au lieu de 1,4422).

§ II. — Condensation avec le benzaldéhyde

Un mélange équimoléculaire de cétone (8 gr.) et d'aldéhyde benzoïque (6 gr. 5) est saturé d'acide chlorhydrique à -15°; il est alors très rouge, mais peu visqueux. Au bout de 2 jours de contact et après traitement au carbonate de sodium et à la soude alcoolique, le produit versé dans un excès d'eau est épuisé au benzène. Après évaporation du solvant, le résidu a été fractionné sous 13 mm.

60- 90°.....	-4 gr.	230-250°.....	-3,8 gr.
90-150°.....	-1 gr.	170-230°.....	-1,5 gr.
150-170°.....	-2 gr.		

Il a donc été obtenu 2 gr. de la portion 150-170° dont MM. CORNUBERT et BORREL ont isolé la pseudo benzylidénique cherchée; de cette

portion, ils avaient obtenu 2 gr. à partir de 10 gr. de cétone. Nous avons cherché à accroître le rendement en produit de point d'ébullition 150-170°, en faisant varier la température de condensation et la nature de l'hydracide.

Nous résumons, dans le tableau suivant, les résultats obtenus.

Aldéhyde benzoïque	Température de condensation	Durée de contact	Acide utilisé	Poids de portion 150-170°
2 mol.	66-68°	40 heures	HCl	nul
2 mol.	-15°	4 heures	HBr	1 gr.
2 mol.	-13°	30 heures	HBr	2,5 gr.
2 mol.	-15°	24 heures	HCl	3 gr.
2 mol.	-15°	24 heures	HCl	4,3 gr.

Le meilleur résultat s'obtient donc en utilisant 2 molécules de benzaldéhyde pour une de cétone, et en saturant par l'acide chlorhydrique à -15° (nous retrouvons les conditions opératoires employées par MM. CORNUBERT et BORREL). Nos essais ont été faits sur 8 gr. de cétone chacun.

Toutes les portions 150-170° ont été jointes (20,4 gr.) et soumises à la cristallisation dans l'alcool où ce corps est très soluble; il a été obtenu ainsi 4,8 gr. de produit F: 61°5 et 2 gr. du même corps avec une certaine impureté F: 57-59°. De la portion passant de 170 à 230°, nous avons extrait la combinaison tétrahydropyronique qui, après plusieurs cristallisations, fond à 125°. Dans un essai à l'acide chlorhydrique effectué à -15°, il a été obtenu, à partir de 15 gr. de cétone, 12 gr. de tétrahydropyronique qui a précipité à la reprise par l'eau, du produit de condensation.

§ III. — Essais en vue d'établir la constitution de la pseudo benzylidénique

a) Oxydation permanganique du corps F: 61°5.

Ce corps résultant de la combinaison d'une molécule d' α -méthyl- α' -isopropylcyclopentanone et d'une molécule de benzaldéhyde avec élimination d'une molécule d'eau, et révélant à l'analyse la composition d'une combinaison benzylidénique, l'oxydation devait permettre de déceler l'acide benzoïque, si ce corps comportait effectivement une liaison double.

Nous avons effectué cette oxydation sur 0,75 gr. de substance par une solution de permanganate à 3 % dans l'acétone (1,4 gr. dans

46 gr. d'acétone). Après 15 jours de contact, nous avons observé un dépôt de bioxyde de manganèse sans qu'il y ait eu cependant décoloration complète. Un chauffage d'une heure au reflux a fait disparaître le permanganate restant, par oxydation de l'acétone. Après concentration de la solution acétonique, nous avons retrouvé 0,55 gr. de produit inaltéré. L'oxydation n'a donc porté que sur 0,20 gr. Par évaporation des eaux d'épuisement du bioxyde de manganèse, acidification et extraction à l'éther, il a été isolé quelques cristaux F: 112-114°, reconnus pour être de l'acide benzoïque: a) Par mélange avec cet acide, le point de fusion se maintient à 119°; b) Par sublimation.

b) *Hydrogénation*

Ce résultat faisant conclure à une liaison double, nous avons essayé d'hydrogéner au nickel, 1 gr. de corps F: 61°5. Il a été fixé 20 cc. d'hydrogène au lieu de 100 cc. théoriques, le nickel s'étant refusé à faire mieux. Par évaporation de l'alcool, il est resté un liquide huileux ne cristallisant pas.

§ IV. — **Comparaison avec la benzylidène- $\alpha\alpha$ -méthylisopropylcyclopentanone**

Cette dernière cétone a été préparé par condensation au méthylate de sodium de l' $\alpha\alpha$ -méthylisopropylcyclopentanone et du benzaldéhyde (voir p. 85); c'est un corps solide F: 61° qui, mélangé avec la benzylidénique de dihydrocamphorone fond à 44°; il peut en exister deux isomères ; aussi avons-nous essayé une transposition par la chaleur et par l'acide chlorhydrique, ce dernier procédé nous ayant toujours donné satisfaction.

1 gr. de « benzylidénique » de dihydrocamphorone chauffé pendant 6 heures à 280° en tube scellé a été en partie récupéré, le reste s'étant résinifié.

La transposition dans du cyclohexanol par l'acide chlorhydrique n'a pas donné de résultats; la cétone initiale a été retrouvée.

Inversement, nous avons chauffé la combinaison benzylidénique d' $\alpha\alpha$ -méthylisopropylcyclopentanone dans les conditions précédentes, elle ne subit pas de changement. Un essai au moyen de l'acide chlorhydrique n'a pas donné de meilleur résultat.

CONCLUSIONS

A côté de la benzylidène- α -méthylcyclohexanone solide déjà connue, nous avons isolé à l'état de pureté un corps liquide répondant à la même composition. Ces 2 substances conduisent à des dérivés différents et constituent par conséquent un couple d'isomères. Le produit solide se transpose aisément en l'autre par action de l'acide chlorhydrique, et cette transposition constitue un mode opératoire commode pour fabriquer l'isomère liquide. De ce fait le composé solide est le moins stable et effectivement il s'altère rapidement à l'air alors que l'autre ne subit pas de changement. Les différences de configuration de ces deux isomères éthyléniques créent entre eux une inégalité dans leur aptitude à subir une réaction donnée; dans les expériences que nous avons réalisées, le corps solide a généralement réagi plus rapidement que son isomère, mais l'inverse a été également observé et il n'est pas possible, dans l'état actuel de nos connaissances, d'en fixer la configuration.

2° Nous avons également préparé une benzylidène- α -méthylcyclopentanone liquide isomère de celle déjà connue F: 57°. Il faut noter que SPERANSKI a décrit un corps F: 124° dont la composition répond également à celle d'une combinaison benzylidénique d' α -méthylcyclopentanone. Dans les essais de reproduction de cette dernière, nous avons toujours isolé un aldol d' α -méthylcyclopentanone et la combinaison benzylidénique solide F: 57°, mais nous n'avons jamais obtenu le corps F: 124°, bien que nous ayons suivi rigoureusement le mode opératoire de SPERANSKI. Dans ces conditions, il nous est impossible de dire si cette combinaison benzylidénique F: 124° constitue un isomère ou une forme cristalline des deux autres.

3° Dans la condensation du benzaldéhyde avec les α -alcoylcyclanones, toutes les cétones monosubstituées ont fourni deux combinaisons benzylidéniques isomères, alors que celles portant deux substitutions en α , n'en ont donné qu'une.

L' α -benzylcyclopentanone, en particulier, a permis d'obtenir deux combinaisons benzylidéniques, l'une solide F: 129°, l'autre liquide, les-

quelles par action de la semicarbazide ont fourni deux dérivés différents; de plus, le corps F: 129° se transpose à l'air en un produit F: 240° qui, très peu soluble, n'a pas donné de dérivés comme les deux autres; ici, encore, nous ne pouvons dire s'il s'agit de 3 isomères; peut-être le corps F: 240° est-il un polymère.

4° En vue de différencier les 2 dibenzylidèncyclopentanones, par des dérivés différents, nous avons tenté d'en préparer les semicarbazones, les oximes, les phénylhydrazones et les alcools tertiaires; mais en aucun cas nous n'avons pu obtenir ces corps.

La dibenzylidèncyclohexanone s'est montrée beaucoup plus stable que la dibenzylidèncyclopentanone, car par chauffage même en tube scellé, elle ne subit pas de transposition, et il n'a pas été possible d'atteindre un isomère de ce corps.

5° La condensation du benzaldéhyde avec l' α -méthyl- α' -isopropylcyclopentanone (dihydrocamphorone) fournit effectivement une combinaison benzylidénique F: 61°5 qui est différente de la benzylidène- α -méthyl- α -isopropylcyclopentanone F: 61° préparable à partir de cette dernière cétone. De cette benzylidénique F: 61°, nous avons cherché à préparer le stéréoisomère par transposition, soit par la chaleur, soit par l'acide chlorhydrique, mais nous n'y sommes pas parvenu. Nous ne pouvons par suite dire si cette benzylidénique F: 61,5° est ou n'est pas identique au stéréoisomère de la benzylidène- $\alpha\alpha$ -méthylisopropylcyclopentanone F: 61°. La combinaison benzylidénique F: 61°5 est même très stable; elle a été retrouvée intacte dans un essai de transposition chlorhydrique.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	7
-------------------	---

Première Partie

PRÉPARATION D'UNE DEUXIÈME BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYLCYCLOHEXANONE ET ÉTUDE COMPARÉE DES DEUX ISOMÈRES.....	25
---	----

CHAPITRE PREMIER

ISOLEMENT D'UNE COMBINAISON BENZYLIDÉNIQUE STÉRÉOISOMÈRE DE LA COMBINAISON BENZYLIDÉNIQUE F: 62°.....	27
I. — Préparation de la combinaison benzylidénique.....	27
II. — Isolement d'une nouvelle benzylidène- α -méthylcyclo- hexanone	32
III. — Transposition de la benzylidène- α -méthylcyclohexanone F: 62° en son isomère liquide.....	33
IV. — Traitement des semicarbazones de bas point de fusion.....	35
V. — Préparation de combinaison benzylidénique solide à partir de produit industriel.....	37

CHAPITRE II

ETUDE COMPARÉE DES DEUX ISOMÈRES.....	40
I. — Oximation	40
II. — Semicarbazones	44
III. — Hydrogénations	45
IV. — Condensation avec le benzaldéhyde.....	46
V. — Bromation	47
VI. — Oxydation	48
VII. — Action du bromure de phénylmagnésium.....	50
VIII. — Altération à l'air.....	55

Deuxième Partie

BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYLCYCLOPENTANONES ISOMÈRES	57
---	----

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE L' α -MÉTHYLCYCLOPENTANONE.....	58
---	----

CHAPITRE II

I. — Condensation avec le benzaldéhyde.....	59
II. — Isolement d'une nouvelle benzylidène- α -méthylcyclopenta- none	60
III. — Transposition de la benzylidène- α -méthylcyclopenta- none F: 57° en son isomère liquide.....	62

CHAPITRE III

ESSAIS EN VUE DE LA REPRODUCTION D'UNE TROISIÈME BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYLCYCLOPENTANONE	65
I. — Essais avec l' α -méthylcyclopentanone obtenue par saponi- fication de l'éther de Dieckmann méthylé.....	65
II. — Essais avec une α -méthylcyclopentanone fabriquée à partir d'acide α -méthyladipique.....	69
III. — Essais en vue de l'obtention d' α -méthylcyclopentanone par la méthode de PERKIN.....	71

Troisième Partie

CONDENSATION DE QUELQUES ALCOYL ET DIACOYL CYCLANONES AVEC LE BENZALDÉHYDE	79
---	----

CHAPITRE PREMIER

ALCOYLCYCLOPENTANONES	80
I. — α -Benzylcyclopentanone	80
II. — α -Isopropylcyclopentanone	82
III. — $\alpha\alpha$ -Diméthylcyclopentanone	84
IV. — $\alpha\alpha$ -Méthylisopropylcyclopentanone	84

CHAPITRE II

ALCOYLCYCLOHEXANONES	86
$\alpha\alpha$ -MÉTHYLPROPYLCYCLOHEXANONE	86

Quatrième Partie

ETUDE DES $\alpha\alpha'$ -DIBENZYLIDÈNECYCLANONES.....	87
---	----

CHAPITRE PREMIER

$\alpha\alpha'$ -DIBENZYLIDÈNECYCLOPENTANONES	88
---	----

CHAPITRE II

$\alpha\alpha'$ -DIBENZYLIDÈNECYCLOHEXANONE	91
---	----

Cinquième Partie

BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYL- α' -ISOPROPYLCYCLOPENTANONE	94
CONCLUSIONS.....	98

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté:

RÉSINES ARTIFICIELLES

Vu et approuvé :

Nancy, le 3 août 1934,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 3 août 1934,

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

